

Optische Charakterisierung ausgewählter Defekte in CaF₂-Einkristallen

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der
Physikalisch-Astronomischen Fakultät
Friedrich-Schiller-Universität Jena

eingereicht von
Dipl.-Ing. (FH) **Thomas Zeuner**

geboren am 19.01.1982 in Schlema

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Stafast

*Leibniz-Institut für Photonische Technologien e. V.
und Friedrich-Schiller-Universität Jena*

2. Gutachter: Prof. Dr. Malte C. Kaluza

*Helmholtz-Institut Jena und
Institut für Optik und Quantenelektronik
der Friedrich-Schiller-Universität Jena*

3. Gutachter: Prof. Dr. Detlev Ristau

*Laser Zentrum Hannover e.V und
Leibniz Universität Hannover*

Tag der Disputation: 09. Dezember 2014

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Kristallographische und energetische Eigenschaften des CaF_2	3
2.2	Ausgewählte Defekte im CaF_2 -Einkristall	5
2.3	Cavity Ring-Down (CRD)-Methode	7
3	Stand der Forschung	9
3.1	Defekte im CaF_2 -Kristall	9
3.2	Selektive und sensitive Messmethoden	14
4	Experimentelles	15
4.1	Probenpräparation	15
4.2	Weißlicht-CRD-Technik	16
4.3	Ultra-Kurzpuls-Messtechnik	19
4.4	Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Spektroskopie	21
5	Ergebnisse und Auswertung	23
5.1	Weißlicht-CRD-Messung an CaF_2 -Einkristallen	23
5.2	Lampen-Photolyse von M_{Na} -Zentren	25
5.3	Trennung überlagerter Absorptionsstrukturen	28
5.4	Optische Erzeugung stabiler Defekte in CaF_2	31
6	Diskussion	32
6.1	M_{Na} -Defektbildung und CRD-Spektroskopie	32
6.2	Modellierung zur M_{Na} -Defektbildungskinetik	35
6.2.1	Modellauswahl	35
6.2.2	Analyse der Bestrahlungsphasen (Hell-Phasen)	41
6.2.3	Analyse der Phasen mit Hell-/Dunkel-Umschaltung (Dunkel-Phasen)	43
6.2.4	Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten der Photolyse und Assoziation	46
6.2.5	Einordnung der Geschwindigkeitskonstanten	51
6.2.6	Energieniveau- und Kinetikschema	57
6.3	Kinetische fs-Laser-Spektroskopie an Kalziumkolloiden	60
6.4	Oberflächenzerstörung einer CaF_2 -Probe	64

6.5 Einordnung und Gegenüberstellung der Methoden	64
7 Zusammenfassung und Ausblick	68
Literaturverzeichnis	75

Kapitel 1

Einleitung

Licht und Optik sind nicht nur für Wissenschaftler Gegenstand aktueller Forschung, sondern auch für Jedermann Teil des Alltags. Die Verwendung von Licht und die damit einhergehenden optischen Systeme führten und führen unter anderem zum tieferen Verständnis unseres Planetensystems und der Grundlagenforschung (z.B.: *optische Teleskope zur Beobachtung von Himmelskörpern und deren Entstehung*), zu besseren Behandlungsmöglichkeiten in der Medizin (z.B.: *LASIK-Methode zur Korrektur von Fehlsichtigkeit im Auge*) oder zur Erfindung und Verbesserung von Kommunikationsmitteln (z.B.: *weltweite Glasfasernetze zur Datenkommunikation*). Die immense Bedeutung des Lichtes wird im Jahr 2015 durch die UNESCO und die UN durch ein „Internationales Jahr des Lichtes“ geehrt [1]. Diese Würdigung wird damit begründet, dass die durch die Wissenschaft mit Licht gefundenen Erkenntnisse auch ein zentraler Bestandteil unserer heutigen Kultur sind. Denn Licht und seine Verwendung verbirgt sich in vielen Dingen, auch wenn dies oft nicht offensichtlich ist.

Ein Beispiel, bei welchem die Verwendung von Licht nicht offensichtlich ist, ist die Herstellung von Smartphones, Computern oder im Allgemeinen Halbleiterelektronik. Die elektrischen Schaltkreise der Halbleiterelektronik werden mittels photolithographischer Verfahren hergestellt. Der anhaltende Trend, diese Geräte fortwährend kleiner zu bauen und dabei komplexe Aufgaben immer schneller zu bewältigen, führt dazu, dass die zu fertigenden Strukturen der Halbleiterbauelemente ebenfalls weiter verkleinert werden müssen. Aktuelle Computerprozessoren, z.B. des Chipherstellers *Intel*, *Haswell-Mikroprozessor* (Markteinführung 1. Juni 2013) werden im 22 nm-Herstellungsprozess gefertigt [2]. Diese Strukturgröße stellt hohe Anforderungen an die Fertigungssysteme der Hersteller. Im Allgemeinen werden dafür Lithographieanlagen mit ArF-Exciplex¹-Lasern mit einer Belichtungswellenlänge von 193 nm verwendet. Trotz der Abbeschen Auflösungsgrenze ist die Fertigung von Halbleiterelektronik mit Strukturbreiten von 22 nm unter Verwendung von technologischen „Tricks“ möglich. Die Anwendung der ArF-Laserlithographie ist damit noch nicht am Limit. Erste kommerzielle Geräte können Strukturbreiten von 10 nm herstellen (*Fa. Nikon, NSR-S630D*, [3]). Die ArF-Laserlithographie wird also noch lange Bestand haben und ist trotz der Entwicklung konkurrierender Verfahren (EUV-Lithographie)

¹Häufig als ArF-Excimer-Laser bezeichnet.

eines der häufigsten verwendeten Verfahren der Halbleiterstrukturierung.

Die Verwendung der ArF-Laserlithographie und deren Zukunftsicherheit erfordern die weitere Erforschung der verwendeten optischen Materialien. Hier kommt häufig Kalziumfluorid (CaF_2) oder synthetisches Quarzglas zum Einsatz. Für die Hersteller von Halbleiterelektronik ist dabei eine lange Haltbarkeit der eingesetzten Materialien von entscheidender Bedeutung, da die verwendeten Optiken ein komplexes System aus vielen einzelnen Linsen unterschiedlicher Materialien bilden und einzelne Linsen nicht einfach austauschbar sind. Im Bereich hoher Lichtintensitäten innerhalb des komplexen optischen Systems werden häufig Linsen aus CaF_2 verwendet.

CaF_2 ist im Idealfall optisch isotrop und sowohl theoretisch als auch experimentell ein sehr häufig untersuchtes Modellsystem, da es in hochreinen CaF_2 -Einkristallen verfügbar ist. Seine große Bandlücke von 12 eV [4] öffnet ein breites optisches Fenster für die Untersuchung des CaF_2 -Kristalls und der Abweichungen von der idealen Kristallstruktur, z.B. Fehlstellen oder Fremdatome bzw. Fremdionen. Diese lokalen Änderungen (Defekte) entstehen entweder während des Herstellungsprozesses oder nach Zweiphotonenabsorption der ArF-Laserstrahlung. Die Defekte unterscheiden sich unter anderem darin, ob sie dauerhaft sind und der Kristall an dieser Stelle zerstört ist oder ob die Defekte nur vorübergehend und zurück in die ideale Kristallstruktur umwandelbar sind. Ein Defekt, der eine Zerstörung des CaF_2 -Gitters darstellt, ist das Kalziumkolloid. Ein vermuteter Vorläuferdefekt ist das M_{Na} -Zentrum, welches die CaF_2 -Kristallstruktur zumeist nur vorübergehend ändert. Beide werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

Für die Untersuchung der Defekte im CaF_2 -Kristall werden im Rahmen dieser Arbeit optische Methoden verwendet. Defekte, die innerhalb des optischen Fensters des CaF_2 -Kristalls optisch aktiv sind (Absorption bzw. Emission von Photonen), können so zerstörungs- und berührungsfrei untersucht werden. Ein Schwerpunkt liegt auf der Bestimmung und Analyse von Vorläuferdefekten, den M_{Na} -Zentren und deren Bildungsprozesse. Dafür wird die Weißlicht-Cavity Ring-Down-Methode für den empfindlichen *in situ*-Nachweis der Defektentstehung in CaF_2 unter ArF-Laserlicht-Bestrahlung erweitert. Weitere Studien analysieren mittels Fluoreszenzanregungsspektroskopie das kinetische Verhalten der Wechselwirkung zwischen M_{Na} -Zentren mit dem Anregungslicht der Fluoreszenzmessung. Mit den gewonnenen Ergebnissen sollen die bestehenden Modelle der M_{Na} -Zentren im CaF_2 -Kristall erweitert werden. Überlagern sich Absorptionsbanden von M_{Na} -Zentrum und Kalziumkolloiden, bedarf es weiterführender Untersuchungsmethoden. Eine Entfaltung der Absorptionsspektren erfolgt mittels Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie und Fluoreszenzmessungen.

Die vorliegende Arbeit trägt dazu bei, mit den verbesserten Messmethoden den bisherigen Forschungsstand zum Mechanismus der Defektentstehung in CaF_2 -Kristallen zu erweitern, und liefert methodische Ansätze zur Spezifizierung von Defekten.

Kapitel 2

Grundlagen

In diesem Kapitel werden zuerst festkörperphysikalische Eigenschaften des CaF_2 -Kristalls behandelt. Diese umfassen den idealen CaF_2 -Kristall sowie solche Störstellen und Defekte, die sich aus der optischen Anregung mit einem ArF-Laser entwickeln. Des Weiteren wird als empfindliche Verlust-Messmethode die Cavity Ring-Down (CRD)-Methode, ein Messverfahren zum Nachweis geringer optischer Verluständerungen, dargestellt.

2.1 Kristallographische und energetische Eigenschaften des CaF_2

Kalziumfluorid (CaF_2) bildet, wie die Erdalkalifluoride Bariumfluorid (BaF_2) und Strontiumfluorid (SrF_2) [5], eine Fluorit-Kristallstruktur (Abbildung 2.1). Die Ca^{2+} -Ionen (grau in Abbildung 2.1) bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von $a = 0,546 \text{ nm}$ [6]. Die Fluorionen (grün in Abbildung 2.1) bilden darin ein kubisch primitives Gitter mit der Gitterkonstanten $a/2 = 0,273 \text{ nm}$.

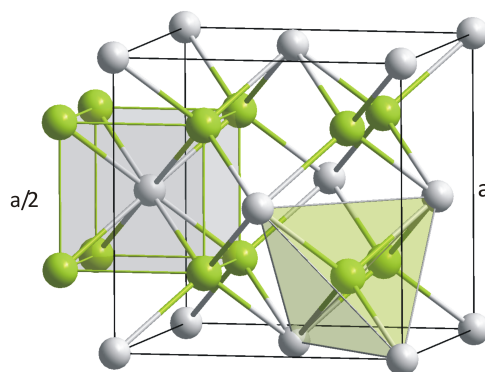


Abb. 2.1: CaF_2 -Gitterstruktur: Ca^{2+} -Ionen grau, F^- -Ionen grün, Gitterkonstante: a [7]

Beide Gitter sind entlang der $[111]$ -Richtung um die Hälfte des Betrags der Raumdiagonalen des Fluor-Gitters gegeneinander verschoben. Es ergibt sich somit ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter mit drei-atomiger Basis, welche dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht [7, 8].

Die elektronischen Eigenschaften eines kristallinen Festkörpers lassen sich mit einem Bändermodell beschreiben entsprechend der Energiedispersion der Elektronen im Impulsraum. Man erhält die Energiedispersion näherungsweise durch Lösung der dreidimensionalen Eielektronen-Schrödinger-Gleichung [9] für Elektronen im Material:

$$H\psi(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (2.1)$$

Mit dem translationssymmetrischen Kristallpotential $V(r) = V(r + R)$ für beliebige Gittervektoren R wird Gleichung 2.1 zur Bloch-Gleichung, deren Lösungen die Bloch-Funktionen sind. Die Energieeigenwerte bilden die Zweige der Bandstruktur.

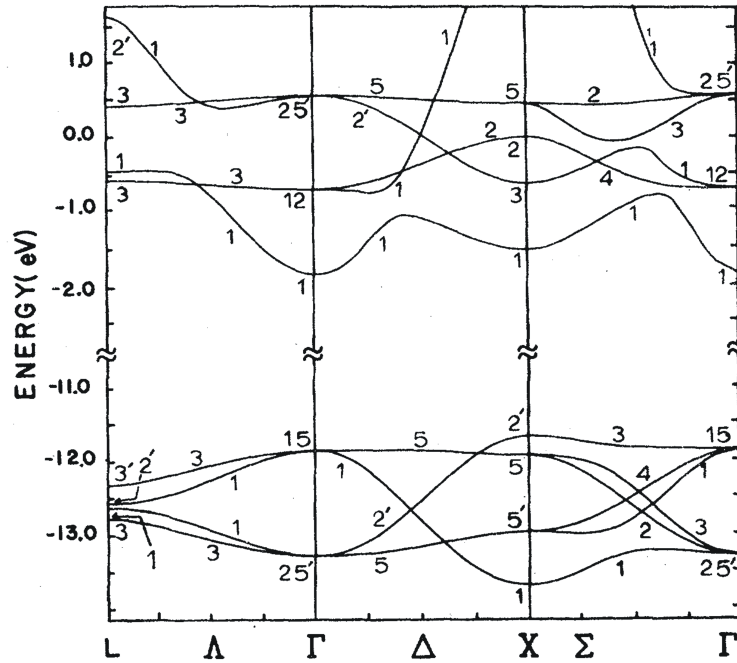


Abb. 2.2: Valenz- und Leitungsbandstruktur im CaF_2 -Kristall [10]

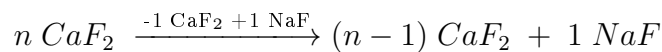
Die Energie ist in Abbildung 2.2 entlang ausgezeichneter Richtungen zwischen Hochsymmetriepunkten der Brillouinzone aufgetragen. Die Berechnungen der Valenz- und Leitungsbandstruktur von Heaton et al. [10] zeigten erstmals, dass der CaF_2 -Kristall ein Isolator mit indirekter Bandlücke ist, dessen Valenz- und Leitungsbandstruktur durch die Fluororbitale bestimmt wird. Der Einfluss der Kalziumorbitale auf die Bandstruktur kann vernachlässigt werden. Die berechneten indirekten Bandlücken (E_{gap} in Abbildung 3.1) des CaF_2 -Kristalls, welche man in der Literatur findet, zeigen starke Schwankungen: Heaton et al. 1980 [10]: 9,8 eV (direkte Bandlücke: 10,0 eV), Ching et al. 1995 [11]: 6,5 eV (Die berechnete Bandlücke wurde als zu klein befunden und mit den im Experiment gefundenen Werten korrigiert.) und Ma et al. 2007 [12]: 11,7 eV (direkte Bandlücke; 12,1 eV). Vergleicht man die berechneten Werte zur indirekten Bandlücke mit den experimentell bestimmten Werten von Rubloff

et al. 1972 [13]: 11,5 eV, Lindner et al. 2001 [14]: 12 eV und Letz et al. 2003 [15]: 11,8 eV, stimmen diese sehr gut mit den berechneten Werten von Ma et al. überein. Für alle weiteren Betrachtungen wird deshalb in dieser Arbeit von einer Bandlücke des CaF_2 -Kristalls von 12 eV ausgegangen. Die große Bandlücke führt zu einer großen optischen Transmission in einem Bereich von ca. (103) 120...8000 nm [4].

2.2 Ausgewählte Defekte im CaF_2 -Einkristall

Bisher wurde der ungestörte CaF_2 -Kristall betrachtet, der eine Bandstruktur wie in Abbildung 2.2 aufweist. Er besteht aus Ca^{2+} -Kationen und F^- -Anionen im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 2 und ist nach außen elektrisch neutral. Bei der Defektbildung im CaF_2 -Kristall nach optischer Anregung spielen Verunreinigungen und Frenkel-Defekte eine entscheidende Rolle. Frenkel-Defekte entstehen, wenn ein Atom oder Ion seinen Gitterplatz verlässt. Dadurch entstehen eine atomare oder ionische Leerstelle und ein Zwischengitteratom bzw. ein Zwischengitterion. Im Folgenden werden die für diese Arbeit wichtigen Verunreinigungen, Anregungszustände und Defekte des CaF_2 -Kristalls sowie ihre Eigenschaften erläutert.

NaF: Eine typische Verunreinigung im CaF_2 -Kristall ist der Einbau von NaF bei der Herstellung:



Im Kalziumfluoridkristall befindet sich an Stelle eines zweifach ionisierten Kalziumatoms (Ca^{2+}) ein einfach ionisiertes Natriumatom (Na^+). Zusätzlich existiert eine neutrale Fluorleerstelle. Im Vergleich zum ungestörten Kristall fehlt somit an der Stelle, an der sich das Natriumion befindet, eine positive Ladung und an der Fluorleerstelle eine negative Ladung.

Exziton Bei Exzitonen handelt es sich um ein lokalisiertes Elektron-Loch-Paar, das wie ein Wasserstoffatom behandelt werden kann. Im CaF_2 -Kristall kommen die Exzitonen in Form von stark gebundenen Frenkel-Exzitonen vor [16]. Diese können zusätzlich durch eine lokale Gitterverzerrung lokalisiert sein und werden dann als Self-Trapped-Excitons (STEs) bezeichnet [17]. STEs zeigen eine Emission bei einer Wellenlänge von 278 nm mit einer Lebensdauer von 1,06 μs [5].

F-Zentrum: Beim F-Zentrum sitzt an Stelle eines Fluorions (F^-) ein Elektron (e^-). Das F-Zentrum ist metastabil und zeigt eine Absorptionsbandenstruktur im Bereich von 375 nm [5]. Das F-Zentrum ändert die lokale Ladung des CaF_2 -Gitters nicht.

F_{Na} -Zentrum: Durch Verunreinigungen, z.B. Natrium (Na) an einem regulären Kalziumgitterplatz, können F-Zentren stabilisiert werden; sogenannte extrinsische F-Zentren. Dies geschieht, wenn sich ein F-Zentrum neben einem Natriumion (Na^+) im CaF_2 -Kristallgitter befindet. Mittels Natrium stabilisierte F-Zentren werden F_{Na} -Zentren genannt und sind stabil. Sie weisen eine charakteristische Absorptionsbande ähnlich dem des F-Zentrums bei einer Wellenlänge von 375 nm auf [18]. Das Na^+ -Ion

ist Bestandteil des Defekts und somit ist das F_{Na} -Zentrum gegenüber dem F-Zentrum einfach positiv geladen.

M-Zentrum: M-Zentren sind Aggregate aus zwei F-Zentren. Für den Bildungsprozess muss eine hohe Konzentration an F-Zentren vorhanden sein. Aufgrund der Instabilität der F-Zentren sind M-Zentren auch instabil und haben eine sehr kurze Lebensdauer. M-Zentren weisen eine ausgeprägte Absorptionsbande bei 525 nm auf, welche nach optischer Anregung eine Fluoreszenz bei 600 nm zeigt [19]. Das M-Zentrum ändert wie das F-Zentrum die lokale Ladung des CaF_2 -Gitters nicht.

M_{Na} -Zentrum: Ein M-Zentrum kann durch eine Natriumverunreinigung stabilisiert werden und wird dann M_{Na} -Zentrum genannt. Es ist ein metastabiler Komplex aus F- und F_{Na} -Zentrum und hat eine ausgeprägte Absorptionsbandenstruktur (Maxima bei: 600 nm, 375 nm und < 300 nm [20]). Nach Anregung in eine dieser Banden wird eine Fluoreszenz bei 740 nm mit einer Zeitkonstante von 23 ns beobachtet (siehe Kapitel 3). Die Ladung des M_{Na} -Zentrums verhält sich wie die einzelnen Ladungen der beteiligten Defekte und ist somit einfach positiv geladen.

H-Zentrum: Das H-Zentrum entspricht einem F_2^- -Molekül und basiert auf einem Fluorion an einem regulären Gitterplatz und einem Fluoratom auf einem Zwischen-gitterplatz, welches entlang der [111]-Richtung im Kalziumfluoridkristall orientiert ist. H-Zentren haben im CaF_2 -Kristallgitter eine im Vergleich zu den F- und M-Zentren höhere Beweglichkeit. Aufgrund deren hoher Beweglichkeit verarmt das Bestrahlungsgebiet an H-Zentren während der UV-Laserbestrahlung, da diese durch den gesamten Kristall diffundieren können, jedoch lediglich im Bestrahlungskanal aus den STE entstehen [21] (siehe Kapitel 3.1). H-Zentren sind optisch inaktiv und führen aufgrund der Bildung des F_2^- -Moleküls zu einer Ladungsverschiebung.

Kalziumkolloide: Eine Bestrahlung des CaF_2 -Kristalls mittels UV-Laserstrahlung führt zu einer Bildung der oben beschriebenen F- und H-Zentren. Diese unterscheiden sich in ihrer Diffusionsgeschwindigkeit [21]. Die größere Diffusionsgeschwindigkeit der H-Zentren führt zur Verarmung an Fluoratomen im CaF_2 -Kristall und somit zu einem Überschuss an Ca-Ionen und F-Zentren. Aufgrund dieser Verarmung kommt es bei sehr großen Bestrahlungsdosen ($\approx 2 \cdot 10^8$ Pulsen bei 120 mJ/cm^2 [21, 22]) zur Rekombination von Kalziumionen (Ca^{2+}) und F-Zentren zu neutralen Kalziumatomen und schließlich zu Kalziumkolloiden (Kalziumnanopartikel). Kalziumkolloide sind metallische Nanopartikel, deren optische Eigenschaften mit der Mie-Theorie [23] berechnet werden können [24]. Sie zeigen Absorptionsbanden abhängig von der Nanopartikelgröße im Wellenlängenbereich um 500 nm und < 200 nm [24]. Kalziumkolloide zeigen nach resonanter Anregung des Elektronengases mittels Femtosekundenlaser ein transientes Verhalten der Absorption im Pikosekundenbereich.

2.3 Cavity Ring-Down (CRD)-Methode

Die Cavity Ring-Down (CRD)-Methode ist ein etabliertes Messverfahren, um sehr geringe optische Verluste (V) eines Resonators detektieren zu können. Bei der CRD-Methode wird die absolute Bestimmung von Strahlungsleistungen und ihrer geringen Änderungen umgangen und statt dessen ihre Zeitabhängigkeit gemessen. Eine zusammenhängende mathematische Beschreibung der CRD-Methode ist in der Literatur nicht leicht aufzufinden und wird hier gegeben. Sie lässt sich aus der Theorie der Fabry-Perot-Interferometer herleiten [25]. Das Schema eines CRD-Aufbaues mit allen für die mathematische Formulierung benötigten Größen ist in Abbildung 2.3 dargestellt.

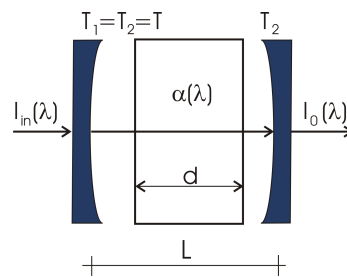


Abb. 2.3: Vereinfachte Darstellung eines CRD-Aufbaus: $I_{in}(\lambda)$ Eingangsintensität des Anregungsstrahls, $I_0(\lambda)$ Intensität des CRD-Signals, T_1, T_2 Transmission der beiden Resonatorspiegel, $\alpha(\lambda)$ wellenlängenabhängiger Verlust des Mediums der Länge d und der Weglänge zwischen den beiden Resonatorspiegeln L .

Die auf den Resonator von links einwirkende Intensität $I_{in}(\lambda)$ führt zu der als Messsignal genutzten, rechts austretenden Intensität $I_0(\lambda)$

$$I_0(\lambda) = I_{in}(\lambda) \cdot T(\lambda)^2 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot d}, \quad (2.2)$$

mit

- $T(\lambda)$ wellenlängenabhängige Transmission der Resonatorspiegel,
- $\alpha(\lambda)$ wellenlängenabhängiger Verlust an einem Medium (Absorption und Streuung) und
- d geometrische Länge des absorbierenden Mediums.

Die Verringerung der relativen Signalintensität pro Resonatorumlauf $\Delta I(\lambda)/I_0(\lambda)$

$$\frac{\Delta I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = RM(\lambda)^2 \cdot e^{-2 \cdot \alpha(\lambda) \cdot d} \quad (2.3)$$

mit

- $RM(\lambda)$ geometrisch gemittelte Reflektivität der beiden Resonatorspiegel, wobei $RM(\lambda) = \sqrt{R_1(\lambda) \cdot R_2(\lambda)}$ ist.

Die CRD-Intensität nach n Resonatorumläufen, $I_n(\lambda)$ ergibt sich zu:

$$I_n(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \left(\frac{\Delta I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right)^n = I_0(\lambda) \cdot RM(\lambda)^{2n} \cdot e^{-2n \cdot \alpha(\lambda) \cdot d} = I_0(\lambda) \cdot e^{2n \cdot (\ln(RM) - \alpha(\lambda) \cdot d)}. \quad (2.4)$$

Für $RM \approx 1$ gilt $\ln(RM) \approx RM - 1$ und somit

$$I_n(\lambda) \approx I_0(\lambda) \cdot e^{-2n \cdot (1 - RM + \alpha(\lambda) \cdot d)}. \quad (2.5)$$

Unter Berücksichtigung der optischen Weglänge L_{opt} im Resonator mit N verschiedenen optischen Medien mit einer Brechzahl n_i und der geometrischen Länge L_i

$$L_{opt}(\lambda) = \sum_{i=1}^N n_i(\lambda) \cdot L_i, \quad (2.6)$$

ergibt sich die CRD-Intensität als Funktion der Zeit, t mit $n = \frac{t \cdot c}{2 \cdot L_{opt}(\lambda)}$

$$I(t, \lambda) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\frac{t \cdot c}{L_{opt}} \cdot [(1 - RM) + \alpha(\lambda) \cdot d]}, \quad (2.7)$$

mit c der Lichtgeschwindigkeit sowie L_{opt} der optische Weglänge zwischen den beiden Resonatorspiegeln. Die charakteristische CRD-Zeitkonstante τ bzw. die „Photonenlebensdauer“ eines passiven optischen Resonators hoher Güte ergibt sich zu:

$$\tau(\lambda) = \frac{L_{opt}}{c} \cdot \frac{1}{1 - RM(\lambda) + \alpha(\lambda) \cdot d} \quad (2.8)$$

Das zeitliche Messsignal einer CRD-Messung entspricht einem einfach exponentiellen Verlauf, dessen Zeitkonstante unabhängig von der Eingangspulsintensität ist. Durch Messung der Abklingzeiten des einfach exponentiellen Verlaufs $\tau(\lambda)$ können nach vorheriger Messung von $RM(\lambda)$ („leerer“ Resonator) und der Kenntnis der optischen Weglänge L_{opt} die Verluste $\alpha(\lambda)$ einer Probe der Dicke d im Resonator ermittelt werden. Der Messbereich kleiner optischer Verluste mit der CRD-Methode schließt dabei lückenlos an die Messgrenze kommerzieller Zweistrahlphotospektrometer an und erweitert den Messbereich hin zu kleineren Verlusten. Für Transmissionsmessungen liegt die Messgrenze des Zweistrahlphotospektrometers für Transmissionen T von nahezu eins bei $\Delta T \approx 0,1\%$. Für das CRD-Verfahren wird diese Messgrenze durch die Verluste der gesamten Versuchsanordnung limitiert und ergibt sich mit typischen Messfehlern des CRD-Verfahrens zu $0,001\%$. Der verwendete experimentelle Aufbau und die experimentelle Bestimmung der Photonenlebensdauer τ , der charakteristischen Zeitkonstante einer CRD-Messung, sind in Abschnitt 4.2 dargestellt.

Kapitel 3

Stand der Forschung

Die folgenden Betrachtungen zum Stand der Forschung beschäftigen sich zum einen mit der Defektentstehung im CaF_2 -Kristall, speziell mit solchen intrinsischen und extrinsischen Defekten, welche nach optischer Anregung über die Bandlücke des CaF_2 -Kristalls auftreten, also am kurzwelligen Ende des Transmissionsbereichs (typischerweise nach Zweiphotonenabsorption von UV-Laserpulsen). Zum anderen wird der aktuelle Stand der für diese Arbeit relevanten empfindlichen und selektiven Nachweistechniken aufgezeigt.

3.1 Defekte im CaF_2 -Kristall

Kalziumfluorid (CaF_2) ist ein optisches Material mit einem sehr breiten Transmissionsbereich von 103 nm bis $8\text{ }\mu\text{m}$ [4]. Lichtinduzierte Defektbildung wird in der Literatur für Gamma- bis Infrarotbestrahlung beschrieben. Für die vorliegende Arbeit ist vor allem die Defektbildung von Interesse, welche mittels UV-Laser induziert wird. Das von Mühlig et al. 2010 [26] postulierte Modell zur Defektbildung und Ausheilung nach Bestrahlung mit einem ArF-Laser umfasst intrinsische und extrinsische Defekte in der Bandlücke von CaF_2 und ihre Relaxation (Abbildung 3.1).

Die Überwindung der Bandlücke des CaF_2 -Kristalls mit elektromagnetischer Strahlung, eine Anregung in den CaF_2^{**} -Zustand (Abbildung 3.1) und anschließende Relaxation in den ersten angeregten Zustand des CaF_2 -Kristalls (CaF_2^* in Abbildung 3.1 äquivalent zur Bandlücke E_{gap}) kann nur mittels Licht mit einer Photonenenergie von $E_{h\nu} \geq 12\text{ eV}$ ($\lambda \leq 103\text{ nm}$), Röntgenstrahlung oder mittels Mehrphotonenabsorption optischer Strahlung erfolgen. Optisch erfolgt die Anregung typischerweise mittels Zweiphotonenabsorption im Bereich von 157 nm bis 206 nm, wobei 157 nm der kürzesten gebräuchlichen Laserwellenlänge (F_2 -Lasers) und 206 nm der Wellenlängengrenze für die Zweiphotonenabsorption entsprechen. In diesen Bereich fällt auch die Wellenlänge der ArF-Laserlithographie von 193 nm, ein wichtiges technologisches Einsatzgebiet von CaF_2 als optisches Material. Die Anregung über die Bandlücke des CaF_2 -Kristalls in den CaF_2^{**} -Zustand (Abbildung 3.1) ist der Beginn einer Defektbildungskette, an deren Ende langzeitstabile Aggregate stehen können, welche unter anderem für den oben genannten Wellenlängenbereich von 157 nm bis

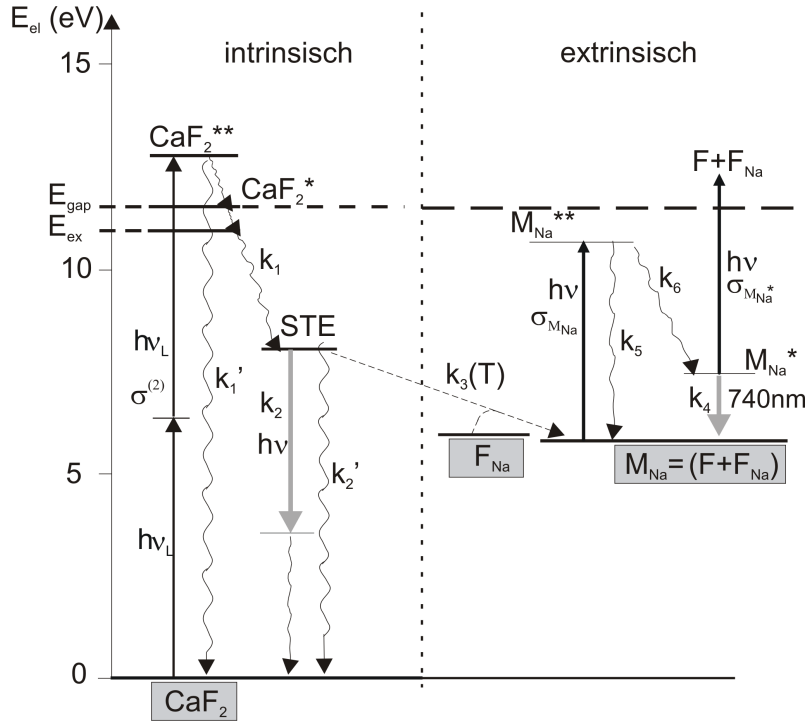


Abb. 3.1: Von Mühlig et al. [26] postuliertes Schema der intrinsischen und extrinsischen Defektbildung im CaF_2 nach Zweiphotonenanregung.

206 nm eine Absorptionsbandenstruktur zeigen und somit die Transparenz in diesem Bereich dauerhaft verringern.

Der angeregte Zustand CaF_2^{**} relaxiert in ein mobiles Exziton [26] (Energieniveau E_{ex} in Abbildung 3.1). Die überschüssige Energie wird dabei in Form von Phononen an das Gitter des CaF_2 -Kristalls abgegeben. Dieses Exziton ist ein sog. Frenkel-Defekt, bestehend aus einem Elektron-Loch-Paar, das einen gebundenen Zustand einnimmt [16] (siehe Abschnitt 2.2). Die Bindungsenergie dieses Exzitons wurde von Ma und Rohlfing bestimmt und beträgt 1,3 eV [12]. Somit liegt das Energieniveau E_{ex} (Abbildung 3.1) bei 10,7 eV (Vergleiche Abschnitt 2.1 zur direkten und indirekten Bandlücke und CaF_2 -Kristall). Das Elektron und das Loch des Exzitons sind, ebenso wie die Bandlücke des CaF_2 -Kristalls, nicht an die Orbitale des Kalziums gebunden, sondern in den Orbitalen des Fluoratoms lokalisiert. Das Loch befindet sich im 2p-Orbital und das Elektron im 3s-Orbital [12].

Für die Defektbildung im CaF_2 -Kristall übernimmt der intrinsische Effekt der Selbstlokalisierung des Exzitons eine Schlüsselfunktion. Zur Selbstlokalisierung gibt das Exziton einen Teil seiner Energie an das Gitter des CaF_2 -Kristalls ab, was zu einer lokalen Verzerrung führt. Aufgrund dieser lokalen Gitterverzerrung ist das Exziton in dieser lokalisiert (engl.: *self trapped exciton*, STE) [16, 17]. Das STE liegt innerhalb der Bandlücke des CaF_2 -Kristalls [5]. Die Zeit, die das Exziton für die Verzerrung des CaF_2 -Gitters und somit für die STE-Bildung benötigt, wurde von Lindner et al. experimentell zu 690 fs bestimmt [14] (entspricht k_1 in Abbildung 3.1). Je nachdem, in welchen der benachbarten Zwischengitterplätze sich das Loch des Elektron-Loch-

Paares befindet, treten drei verschiedene Konfigurationen des STEs auf [27, 28, 5]. Diese lassen sich jedoch nur bei Temperaturen bis maximal 10 K anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften unterscheiden [5]. Bei Raumtemperatur ist eine der drei Konfigurationen dominant [28]. In einem vergleichbaren Erdalkalifluorid, dem BaF_2 mit der gleichen Gitterstruktur, sind diese drei Konfigurationen auch bei Raumtemperatur zu beobachten [5]. Der Nachweis der unterschiedlichen STE-Konfigurationen im CaF_2 -Kristall geschieht über den zeitlichen Verlauf der Emission bei einer Wellenlänge von 276 nm. Dieser Emissionszerfall liegt bei Raumtemperatur im Bereich einer Mikrosekunde [8]. Bei Temperaturen von 10 K zeigen sich drei exponentielle Zerfälle und zwei zusätzliche Zeitkonstanten im Nanosekundenbereich [7, 5]. Diese schnellen Zerfälle sind bei Raumtemperatur nicht beobachtbar.

Die Emission bei 276 nm (k_2 in Abbildung 3.1) entspricht einem der drei möglichen Relaxationswege aus dem oberen Fluoreszenzniveau des STEs. Weiterhin existiert eine strahlungslose Relaxation aus dem oberen Fluoreszenzniveau des STEs in den Grundzustand des CaF_2 -Kristalls (k'_2 in Abbildung 3.1). Relaxiert das STE über einen dieser beiden Wege, werden das Elektron und das Loch des STEs wieder vereint: die Energie des STEs wird in Form von Phononen an das Gitter abgegeben. Der ursprüngliche Zustand des CaF_2 -Kristalls ist somit wieder hergestellt. Der dritte Relaxationsweg ist das Auseinanderdriften des STEs in ein freies F- und H-Zentrum. Die Energiebarriere, die dafür überwunden werden muss, beträgt 0,67 eV [21]. Dieser dritte Relaxationsweg ($k_3(T)$ in Abbildung 3.1) ist umso wahrscheinlicher, je höher die Temperatur T des CaF_2 -Kristalls ist. Für $T = 293$ K ist $k_3(T)$ größer als Null, so dass aus den STEs bei Raumtemperatur immer auch F- und H-Zentren entstehen. Für $T = 300$ K gilt $\tau_{\text{STE}}^{-1} = k_2 + k'_2 + k_3(T) = 9,43 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ [5].

Die entstandenen F- und H-Zentren sind wie das STE intrinsische Defekte. Ihre Ausheilung ist nur möglich, wenn ein F- und ein H-Zentrum sich im Kristallgitter annähern, zu zwei Fluorionen rekombinieren und ihre CaF_2 -Gitterplätze besetzen. Die Rekombination ist von der Beweglichkeit der H-Zentren im CaF_2 -Gitter und somit auch von dessen Temperatur abhängig. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Fluorionen sowie F- und H-Zentrenkonzentration ein (siehe Gleichgewichtsreaktion 3.1).



Die vorhandenen F- und H-Zentren unterscheiden sich in ihrer optischen Aktivität und in ihrer Beweglichkeit im CaF_2 -Kristall [21, 29, 30]. Das auf einem Zwischengitterplatz befindliche neutrale Fluoratom des H-Zentrums hat aufgrund der schwachen Bindung des H-Zentrums eine Diffusionsgeschwindigkeit, die 3,6 mal größer ist als die der negativ geladenen F-Zentren [31]. Die aus einem Elektron bestehenden leichten F-Zentren sind im Potentialtopf eines Gitterplatzes des CaF_2 -Kristalls gefangen. Das Fluoratom des H-Zentrums löst die schwache Bindung mit dem F^- -Ion. Es bewegt sich nahezu frei zwischen den Ionen des CaF_2 -Kristalls und geht neue schwache

Bindungen mit einem F^- -Ion ein. Die aufgrund der höheren Diffusionsgeschwindigkeit der H-Zentren resultierende Verarmung an Fluoratomen im Bestrahlungskanal des CaF_2 -Kristalls ist eine Schlüsselstelle bei der Entstehung langzeitstabiler Defekte im CaF_2 , den Kalziumkolloiden.

Verunreinigungen im CaF_2 -Kristall können sich stabilisierend auf F-Zentren auswirken [26, 19]. Solche stabilisierten F-Zentren werden im Fall von Na-Verunreinigung F_{Na} -Zentren genannt und sind extrinsische Defekte (rechte Seite in Abbildung 3.1). Natrium ist im CaF_2 -Kristall eine häufig vorkommende Verunreinigung, da ein Natriumion (Na^+) einen mit dem Kalziumion (Ca^{2+}) vergleichbaren Ionenradius hat (Na^+ : 0,102 nm; Ca^{2+} : 0,099 nm [31]). Somit wird Natrium sehr einfach in das Gitter des CaF_2 -Kristalls eingebaut, ohne die Struktur des Ca^{2+} -Gitters zu zerstören.

Für die Charakterisierung von CaF_2 hinsichtlich seiner Langzeitstabilität ist das M_{Na} -Zentrum ein Gegenstand großer Forschungsaktivität [15, 19, 20, 22, 26, 32]. Neben den charakteristischen Absorptionsbanden des M_{Na} -Zentrums (siehe Abschnitt 2.2) existiert eine spektral breite Absorptionsstruktur im Bereich < 325 nm (gemessen bis 190 nm von Komine et al. [32]) bis 700 nm. Eine Absorption bei 157 nm, welche auf die M_{Na} -Zentren zurückgeführt werden konnte [33], zeigt, dass die M_{Na} -Zentren auch im tiefen UV-Bereich absorbieren. Die Absorptionsbanden des M_{Na} -Zentrums unterscheiden sich in ihrer spektralen Lage signifikant von denen des ungestörten M-Zentrums, welche in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben sind [19].

Der experimentelle Nachweis der M_{Na} -Zentren erfolgt nicht nur über die Absorptionsstruktur, sondern mittels ihrer Fluoreszenz bei der Wellenlänge von 740 nm mit der Abklingzeit von 23 ns (k_4 in Abbildung 3.1) [20, 33, 34]. Diese Fluoreszenz lässt sich nach Anregung über den gesamten oben beschriebenen Absorptionsbereich beobachten, wie von Karras et al. mittels eines Fluoreszenzanregungsspektrums gezeigt wurde [35].

Die Anregung in die breite Absorptionsstruktur $\text{M}_{\text{Na}}^{**}$ und die anschließende Dauer der Relaxation in das obere Fluoreszenzniveau M_{Na}^* der 740 nm-Emission wurde für zwei ausgewählte Wellenlängen von Karras et al. ([20]) bestimmt. Die experimentell ermittelten Relaxationsdauern für den strahlungslosen Übergang $\text{M}_{\text{Na}}^{**} \xrightarrow{k_6} \text{M}_{\text{Na}}^*$ (siehe Abbildung 3.1) im M_{Na} -Zentrum betragen $1,0 \pm 0,14$ ps für die M_{Na} -Anregung bei 400 nm und $3,0 \pm 0,3$ ps für 262 nm. Die Anregung des M_{Na} -Zentrums während der Bestrahlung mit 400 nm- und 262 nm-Licht führte zu einer Abnahme der M_{Na} -Fluoreszenz, welche nicht genauer analysiert wurde.

Eine Ausheilung des M_{Na} -Zentrums nach Anregung mittels ArF-Lasern wurde von Mühlig et al. [26] und Göring et al. [36] experimentell festgestellt und dazu jeweils ein Modell zur Ausheilung diskutiert. Bei dem von Mühlig et al. postulierten Modell (Abbildung 3.1) wird eine Ausheilung mittels einer Zweischriffsabsorption vorgeschlagen: zuerst erfolgt eine Anregung in das Niveau $\text{M}_{\text{Na}}^{**}$, anschließend eine Relaxation in das Niveau M_{Na}^* und anschließend eine erneute optische Anregung aus dem Niveau M_{Na}^* . Daraus resultiert die Dissoziation des M_{Na} -Zentrums in F_{Na} - und

H-Zentren.

Karras et al. [20] zeigte, dass das postulierte Modell auch für die Erklärung von unterschiedlichen Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten (engl.: *two photon absorption*, TPA-Koeffizienten) für ns- und fs-Pulse vergleichbarer Wellenlänge gilt. Hier zeigten die Experimente mit ns-Pulsen einen steigenden TPA-Koeffizienten mit steigender Natriumkonzentration in der Probe, während dieses Verhalten bei denselben Proben für die Experimente mit fs-Pulsen nicht zu finden war. Die Bestimmung des TPA-Koeffizienten erfolgte bei Mühlig et al. nach Bildung eines fluenzabhängigen stationären Zustands, der aus dem Verhältnis von Bildungs- zu Ausheilungsraten der M_{Na} -Zentren resultiert. Als Ursache für die verschiedenen TPA-Koeffizienten wurde die Relaxationszeit in das obere Fluoreszenzniveau der M_{Na} -Fluoreszenz vermutet und von Karras et al. bestätigt. Innerhalb der Pulslänge der fs-Pulse wird das Niveau M_{Na}^* nicht besetzt und es kann aus diesem Grunde keine Absorption und somit, wie von Mühlig et al. postuliert, keine Ausheilung stattfinden.

Im bestrahlten Gebiet kommt es, wie oben beschrieben, zur Bildung freier F- und H-Zentren, welche durch den Kristall diffundieren können. Die mobileren H-Zentren diffundieren aufgrund des Konzentrationsgradienten dabei stärker aus dem Bestrahlungskanal als die F-Zentren. Es gibt somit während ArF-Bestrahlung Bereiche im Kristall, in denen es einen Überschuss an Ca^{2+} -Ionen und F-Zentren (Elektronen) gibt. Gehen die F-Zentren mit den Ca^{2+} -Ionen eine Bindung ein, entstehen neutrale Ca-Atome:



und bei einer Häufung von Ca-Atomen Kalziumkolloide. Diese Kolloide bedeuten für das CaF_2 -Kristallgitter eine dauerhafte Schädigung und lassen sich lediglich mittels Tempern in ihrer spektralen Lage beeinflussen [31]. Die optischen Eigenschaften der Kalziumkolloide werden von den freien Elektronen des metallischen Kolloids bestimmt. Diese wurden erstmals von Mie 1908 beschrieben [23] und beruhen auf den in Resonanz anregbaren Elektronen. Für Kalziumkolloide existieren spektral breite resonante Banden mit einem Maximum im Bereich von 500 nm bis 620 nm sowie im UV-Bereich < 250 nm (Creighton et al.: [24]). Die Lage der Bandenmaxima für Kalziumkolloide mit Durchmessern im Bereich 1 nm bis 100 nm wurde von Rix [31] für Kalziumfluorid berechnet.

Bereits 1925 vermutete Dolter, dass es sich bei langzeitstabilen Verfärbungen des CaF_2 -Kristalls um kolloidales Kalzium handelt [37]. Er bestrahlte Proben aus natürlichen Vorkommen mit α -Strahlung aus dem Radiumzerfall und erzeugte so langzeitstabile Verfärbungen, welche er mit Hilfe der Mie-Theorie beschrieb. Intensive theoretische und experimentelle Studien zur Bildung und zur Größe von Kalziumkolloiden in Kalziumfluorid wurden in den 1970er Jahren von Orera und Alcalá durchgeführt [38, 39]. Alle Untersuchungen zu Kalziumkolloiden im CaF_2 -Kristall bezogen sich bis 2001 auf mittels Röntgen- oder Gammastrahlung erzeugte Kol-

loide. 2001 wurde erstmalig über langzeitstabile Defekte mit kolloidalen spektralen Eigenschaften von Lindner et al. [14] berichtet, welche optisch erzeugt wurden. Die Anregung geschah mittels der oben beschriebenen Zweiphotonenabsorption von ArF-Laserstrahlung und der folgenden Defektbildungskette. 2006 berichteten Cramer et al. [40] über experimentelle Arbeiten zur Kolloiderzeugung und versuchten die Ausheilung von Kalziumkolloiden nach Aktivierung mittels eines 157 nm Lasers. Ein erstes Modell zur Bildung von Kalziumkolloiden wurde 2009 von Rix et al. [21] formuliert, der eine Erzeugung kolloidaler Langzeitdefekte mit den Diffusionseigenschaften der F- und H-Zentren im CaF_2 beschrieb.

3.2 Selektive und sensitive Messmethoden

Optisch aktive Defekte unterschiedlicher Spezies in einem optischen Material können sich in ihrer Absorptionsbandenstruktur spektral überlagern. Sie sind dann nicht eindeutig zuzuordnen. Defektzentren mit überlagerten optischen Eigenschaften können im CaF_2 -Kristall parallel vorhanden sein und müssen mit Methoden analysiert werden, die defektselektiv sind. Für ein genaues Verständnis der Defektentstehung in optischen Materialien ist es zum einen wichtig, einzelne Defekte frühzeitig detektieren zu können; zum andern ist eine Detektion von Vorläuferdefekten und Zwischenstufen (bei geringer Konzentration) wichtig. In diesen Fällen sind somit sehr sensitive und selektive Nachweismethoden erforderlich.

Höchstempfindliche Weißlicht-CRD-Spektroskopie: Das Cavity Ring-Down (CRD)-Verfahren wurde 1984 von Anderson et al. [41] vorgestellt und bietet die Möglichkeit, geringste optische Verluste hochtransparenter Proben zu detektieren. Es ist heute ein etabliertes Verfahren zum Nachweis absorbierender Spezies in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern. Im Jahre 2009 zeigten Schmidl et al. [42] die Erweiterung der Methode mit einer simultanen Detektion unterschiedlicher spektraler Anteile. Dadurch können optische Verluste simultan mit hoher spektraler Auflösung von < 1 nm detektiert werden.

Ultraschnelle kinetische Spektroskopie: Die Lebensdauer angeregter Zustände unterschiedlicher Defekte kann für einen selektiven Nachweis genutzt werden. Dabei wird die Lebensdauer mit einer jeweils an die Defektspezies angepassten Methode detektiert. Liegt die Lebensdauer des angeregten Zustandes im Bereich weniger Pikosekunden, kann dafür ein fs-Pump-Probe-Aufbau verwendet werden, wie er im Abschnitt 4.3 beschrieben wird. Der Nachweis von metallischen Kolloiden mit dieser Methode wurde von Heilweil und Hochstrasser [43] und Logunov et al. [44] vorgestellt.

Kapitel 4

Experimentelles

Dieses Kapitel behandelt die verwendeten experimentellen Methoden. Der erste Schwerpunkt liegt auf der Präparation der CaF_2 -Proben mit F_2 -(157 nm)- und ArF (193 nm)-Laserbestrahlung. Des Weiteren werden die experimentellen Aufbauten zur Untersuchung der CaF_2 -Proben, ein durchstimmbares fs-Lasersystem, ein Weißlicht-CRD-Aufbau und eine Apparatur zur Beobachtung der Fluoreszenzanregung und -emission gezeigt.

4.1 Probenpräparation

157 nm: Zur Erzeugung von Kalziumkolloiden wurde eine CaF_2 -Probe ($20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, *Hellma Materials, LD-A*) mit einem F_2 -Laser (*Lambda Physik, LPF 200*) bestrahlt. Die Bestrahlungsparameter wurden vergleichbar zur Arbeit von Cramer et al. [40] gewählt (Tabelle 4.1).

Tab. 4.1: *Bestrahlungsparameter zur Erzeugung von Kalziumkolloiden in einer CaF_2 -Probe nach [40].*

Parameter	Wert
Wellenlänge	157 nm
Pulsenergie	10 mJ
Fluenz	1 J/cm ²
bestrahlte Fläche	$0,6 \times 1,6 \text{ mm}^2$
Pulsfolgefrequenz	20 Hz
Pulsdauer	20 ns
Pulsanzahl	$2,2 \cdot 10^5$ Pulse

193 nm: Zur Anreicherung einer CaF_2 -Probe ($15 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$, *Schott Lithotec, UV grade*) mit M_{Na} -Zentren wurde diese mit einem ArF-Laser (*Lambda Physik, CompeX 110*) bestrahlt (Tabelle 4.2).

Tab. 4.2: Bestrahlungsparameter zur Erzeugung von M_{Na} -Zentren in einer CaF_2 -Probe.

Parameter	Wert
Wellenlänge	193 nm
Pulsenergie	12 mJ
Fluenz	120 mJ/cm ²
bestrahlte Fläche	2 × 5 mm ²
Pulsfolgefrequenz	80 Hz
Pulsdauer	25 ns
Pulsanzahl	2600 Pulse

4.2 Weißlicht-CRD-Technik

Die Cavity Ring-Down (CRD) - Methode beruht auf der Bestimmung von Photonenlebensdauern in einem passiven optischen Resonator hoher Güte (Abschnitt 2.3). Die Bestimmung der Photonenlebensdauer geschieht entweder nach der Einkopplung eines kurzen Lichtpulses in den Resonator (vorliegender Fall) oder nach dem schnellen Abschalten einer eingekoppelten kontinuierlichen Anregungsquelle. Der stabile Resonator besteht im einfachsten Fall aus zwei Spiegeln, deren Reflektivitäten typischerweise größer als 99,9 % sind. Durch einen der beiden Spiegel wird Licht in den Resonator eingekoppelt; hinter dem zweiten Spiegel erfolgt die Detektion des transmittierten Lichtes (Abbildung 4.1). Als Detektor verwendet man typischerweise Photovervielfacher, da die zu detektierende Photonenzahl am Detektor sehr gering ist.

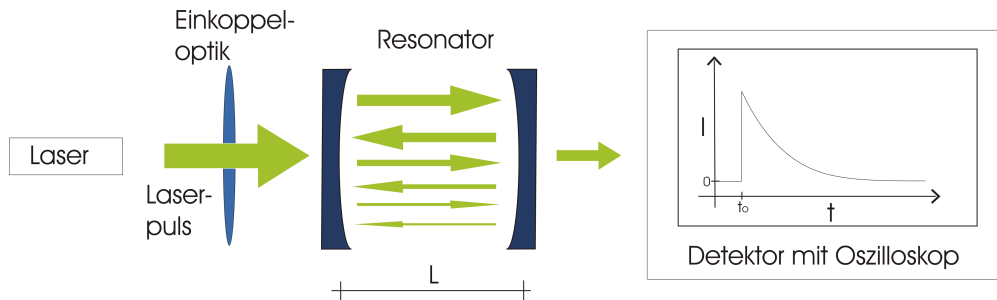


Abb. 4.1: Schematische Darstellung eines CRD-Messplatzes mit einem gepulsten Laser als Anregungsquelle (links) und einer typischen CRD-Abklingkurve (rechts). L ist der Abstand zwischen den beiden Resonatorspiegeln.

Nach der Einkopplung des Pulses nimmt die Lichtintensität im Resonator ($I_{\text{Resonator}}$) und am Detektor ($I(t, \lambda)$) als Funktion der Zeit t und der Wellenlänge λ exponentiell ab:

$$I(t, \lambda) \sim e^{-t/\tau(\lambda)}. \quad (4.1)$$

Mittels Kurvenanpassung erfolgt die Ermittlung der wellenlängenabhängigen „Ring-Down“-Zeit $\tau(\lambda)$, welche sich aus Formel 2.8 ergibt. Ist der Resonator mit einem

Medium oder mehreren Medien gefüllt, deren Brechzahl $n > 1$ (optische Materialien, Flüssigkeiten,...), weicht die optische Weglänge des Resonators von seiner geometrischen Weglänge ab (Gleichung 2.6).

Die Stärke der CRD-Methode liegt in der Überführung einer Messung von Energien reflektierter oder transmittierter Pulse in eine gut beherrschbare Messung von Zeitkonstanten von Exponentialfunktionen. Typischerweise liegt die Zeitkonstante der exponentiellen Abklingkurve für CRD-Messungen im Bereich einiger μs . Der Messfehler skaliert (im Wesentlichen) mit dem Verlust und ist umso kleiner, je kleiner dieser Verlust ist. Eine Ermittlung von Verlusten im Bereich von wenigen ppm (*parts per million*) ist mit dieser Methode möglich. Durch die Überführung der Messung von Energien in eine Messung von Abklingzeiten entfällt auch eine Abhängigkeit der Messgenauigkeit von den Puls-zu-Puls-Schwankungen der Anregungsquelle.

Aufnahme von Spektren mit der CRD-Methode und realisierter Aufbau:

Um die Photonenlebensdauern für verschiedene Wellenlängen gleichzeitig zu bestimmen (Abbildung 4.2), erfolgt die Anregung mittels eines Weißlichtfaserlasers (*Koheras SuperK*). Dieser besteht aus einer von einem gepulsten Nd:YAG-Laser ($f_r = 25 \text{ kHz}$, $\tau \approx 1 - 10 \text{ ns}$) gepumpten photonischen Kristallfaser (photonic crystal fiber - PCF) mit einem Emissionsbereich von 470 nm bis 2400 nm. Die Einkopplung der Strahlung der Weißlichtquelle erfolgt in die Grundmode des CRD-Resonators mit einem Querschnitt in der Strahltaile von $A \approx 0,3 \text{ mm}^2$. Zwei identische hochreflektierende Spiegel dienen als Resonatorspiegel (*Layertec GmbH*). Diese sind im Wellenlängenbereich von 450 nm bis 650 nm mit einer Reflektivität $R > 99,93 \%$ spezifiziert. Der Krümmungsradius der konvexen Spiegel beträgt 500 mm. Die Spiegel sind in einem Abstand von 40,0 cm angeordnet. Zur parallelen Detektion bei vielen Wellenlängen erfolgt die Einkopplung der gesamten Strahlung aus dem Resonator mittels einer Glasfaser (*LOT Oriel, LLB552*) in ein Spektrometer (*Shamrock 303i, Gitter: 300 Linien/mm*) mit einer schaltbaren, intensivierten Kamera (*Andor, iStar*). Die erste Spektrenaufnahme startet 100 ns nach dem Laserpuls und entspricht dem Zeitnullpunkt des Experiments t_0 . Dies verhindert die Detektion von Licht, welches zwar aus der Weißlichtquelle in den Resonator eingekoppelt, aber nicht signifikant in diesem gespeichert wurde. Mit dem verwendeten Gitter hat das Spektrometer eine spektrale Auflösung von 0,3 nm.

Zur Ermittlung von Verlusten der CaF_2 -Probe steht diese in der Strahltaile des Resonators. Die Oberflächenreflexe der CaF_2 -Probe verlaufen entlang der Resonatorachse. Somit bleiben die Reflexe im Resonator und eine Berücksichtigung der Reflexionsverluste kann entweder vernachlässigt werden [45] oder die Verluste müssen mit der Fresnel-Reflektion korrigiert werden: $V \approx (1 - R)^2 \cdot V_{\text{gemessen}}$ [25] (für CaF_2 im Rahmen dieser Arbeit vernachlässigt). Die CaF_2 -Probe im Resonator ist ebenfalls in Abbildung 4.2 angedeutet.

Die Aufnahme von Spektren ist schematisch in Abbildung 4.3 a) dargestellt. Das elektronisch gesteuerte Zeitfenster (*Stanford Research Systems, DG535*) von $\Delta\tau = 20 \text{ ns}$ zum Zeitpunkt t_M liefert jeweils einen Satz von Signalwerten $I(\lambda_i, t_m)$ der

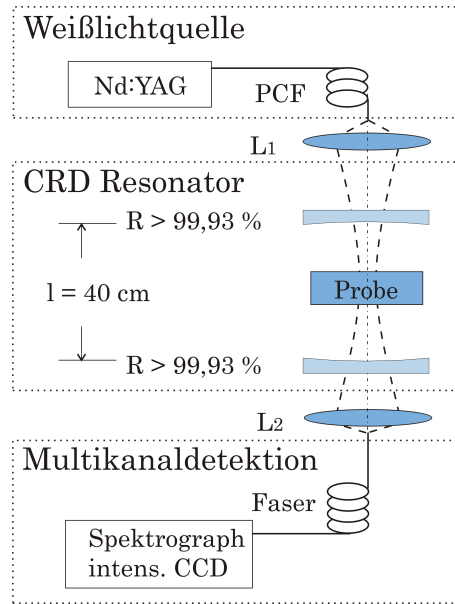


Abb. 4.2: Blockscheema des realisierten Weißlicht-CRD-Messplatzes bestehend aus Weißlichtquelle mit Nd:YAG-Laser und Photonischer-Kristall-Faser(PCF), CRD-Resonator mit den beiden Resonatorspiegeln im Abstand $l = 40,0$ cm und der Probe in der Strahltaille und Vielkanal-detektor, bestehend aus Spektrograph mit Fasereinkopplung und intensivierter CCD-Kamera. Die Linse L_1 dient der Einkopplung des Lichtes aus der PCF in den CRD-Resonator sowie Linse L_2 zur Einkopplung des Lichtes aus dem CRD-Resonator in die Faser des Spektrographen.

CCD-Kamera, also ein Transmissionsspektrum aus einer Mittelung über 50000 Pulse der Weißlichtquelle. Nach der Spektrenaufnahme zum Zeitpunkt t_M wird das Tor elektronisch zur nächsten Position geschoben (t_{M+1}) (Abbildung 4.3 b)). Eine Anpassung des Abstands zwischen zwei Zeitfenstern erfolgt an die experimentellen Gegebenheiten und liegt zwischen 100 ns und 500 ns. Die einzelnen Spektren dienen im Anschluss zur Ermittlung der Abklingkurven für jede Wellenlänge. Nach einfach exponentieller Kurvenanpassung berechnen sich die Verluste $\alpha(\lambda)$ nach Umstellung der Formel 2.8 aus den Ring-Down-Zeiten $\tau(\lambda)$. Die Spektrenaufnahme und die Ermittlung der spektralen Verluste erfolgt mittels einer selbst entwickelten *Lab VIEW*-basierten Auswertesoftware.

Der realisierte Weißlicht-CRD-Aufbau dient der Bestimmung von zeitlich veränderlichen Verlusten in den CaF_2 -Proben (siehe Abschnitt 5.1), die durch Zweiphotonenabsorption in der Probe bei ArF-Laserbestrahlung (*Lambda Physik, CompeX 110*) induziert werden. Die ArF-Laserbestrahlung erfolgt senkrecht zur optischen Achse des CRD-Aufbaus mit einer Pulsenergie von $E_{\text{ArF}} = 25$ mJ bei einer Repetitionsrate von $f_r = 80$ Hz. Fokussiert auf einen Querschnitt von $2 \cdot 5 \text{ mm}^2$ ergibt dies eine Fluenz von $H = 120 \text{ mJ/cm}^2$. Eine schematische Darstellung des CRD- und ArF-Strahlenverlaufs in der Probe ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

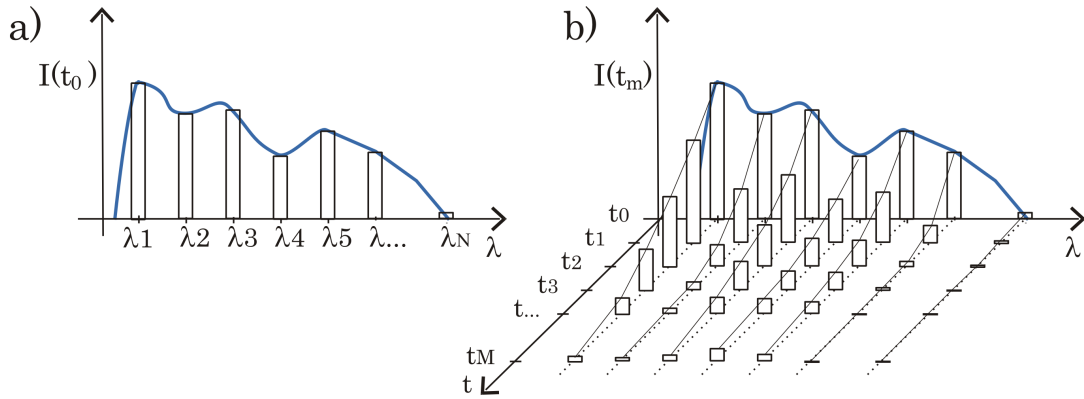


Abb. 4.3: a) Schematische Darstellung der Messdatenermittlung mit dem Weißlicht-CRD-Messplatz zum Zeitpunkt t_0 für verschiedene Wellenlängen λ b) Aufnahme der wellenlängenabhängigen Messdaten zu unterschiedlichen Zeiten t_M mit dargestelltem exponentiellem Abklingverhalten zur Ermittlung eines Verlustspektrums $\alpha(\lambda)$.

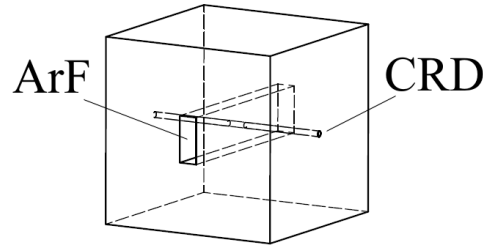


Abb. 4.4: 3D-Skizze einer CaF_2 -Probe mit dem Bestrahlungskanal für die Defekterzeugung (rechteckig, ArF-Laserstrahl) und dem Bestrahlungskanal für den Nachweis der entstandenen Defekte mit der CRD-Methode (rund).

4.3 Ultra-Kurzpuls-Messtechnik

Gesamtaufbau

Für die im Abschnitt 3.2 beschriebene ultraschnelle kinetische Spektroskopie wird ein Messplatz benutzt, der aus einem fs-Laser mit optisch-parametrischem Verstärker (OPA), einer Pulsverzögerungseinheit sowie einem Detektor besteht (Abbildung 4.5). Die digitale Datenerfassung erfolgt mit einem Rechner. Die Strahlung des OPAs wurde weiterhin für die Charakterisierung der M_{Na} -Fluoreszenz genutzt (Abschnitt 4.4).

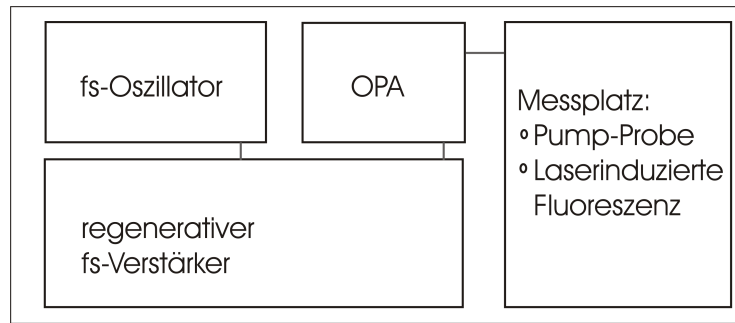


Abb. 4.5: Blockschema des fs-Lasermessplatzes zur Charakterisierung der langzeitbestrahlten CaF_2 -Proben: Laserquelle, - bestehend aus fs-Oszillator und regenerativem Verstärker, OPA - optisch parametrischer Verstärker zur Wellenlängendurchstimmung und Messplatz.

Das durchstimbare fs-Lasersystem

Der fs-Oszillator und Verstärker

Das Lasersystem der Firma *Coherent* (Abbildung 4.5) besteht aus einem Titan-Saphir-Oszillator (*Mantis*) mit integriertem Pumplaser (frequenzverdoppelter optisch gepumpter Halbleiterlaser *engl.: OPSSL - optically pumped semiconductor laser*: $\lambda = 532 \text{ nm}$, $P_{\text{cw}} = 5 \text{ W}$) und einem regenerativen Verstärker (*Legend USP*).

Der Oszillator hat eine Pulswiederholrate von 80 MHz bei einer typischen Pulsenergie von $> 5 \text{ nJ}$ und einer spektralen Bandbreite von 80 nm bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Die Pulsdauer ist nicht bandbreiten-begrenzt und mit $\tau < 30 \text{ fs}$ spezifiziert. Ein gütegeschalteter, frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser mit 1 kHz Repetitionsrate pumpt den Titan-Saphir-Verstärker. Die damit regenerativ verstärkten Pulse haben eine spektrale Bandbreite von 30 nm und eine bandbreiten-begrenzte Pulslänge von 30 fs bei einer typischen Pulsenergie von 3,8 mJ.

Die optische Frequenzwandlung

Die optische Frequenzwandlung erfolgt in einem optisch-parametrischen Verstärker *OPerA Solo* (OPA) der Firma *Coherent* (Abbildung 4.5). Dieser wandelt die 800 nm-Photonen (ω_0) in Signal- (ω_S) und Idlerphotonen (ω_I): Signal: 1140 nm...1620 nm und Idler: 1605 nm...2565 nm. Die anschließende Frequenzwandlung der Signal- ($2 \cdot \omega_S$, $4 \cdot \omega_S$) und Idlerstrahlung ($2 \cdot \omega_I$, $4 \cdot \omega_I$) mittels Erzeugung von höheren harmonischen Frequenzen erweitert den Spektralbereich entsprechend. Für einen größeren und lückenlosen Durchstimbereich erfolgt weiterhin die Bildung der Summenfrequenz der Signal - ($\omega_0 + \omega_S$) und Idlerstrahlung ($\omega_0 + \omega_I$) mit 800 nm-Strahlung (ω_0). Zusätzlich ist ebenfalls eine Bildung höherer harmonischer Frequenzen ($2 \cdot (\omega_0 + \omega_S)$), $2 \cdot (\omega_0 + \omega_I)$) möglich. Es kommt somit ein Durchstimbereich von 236 nm bis 2565 nm zustande, welcher im Bereich von 471 nm bis 670 nm für die Probencharakterisierung genutzt wird.

Der Pump-Probe-Aufbau

Eine schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus zeigt Abbildung 4.6. Ein Strahlteiler teilt die vom OPA emittierten fs-Pulse in zwei Teilpulse auf. Die Strahlteilerplatte (SiO_2) ist keilförmig mit einem Winkel von 3° , um Vorder- und Rückseitenreflexe räumlich zu trennen. Die Vorderseite des Strahlteilers liefert den Probepuls ($R(\lambda = 550 \text{ nm}) = 8,3\%$ des einfallenden, senkrecht polarisierten Pumpimpulses), der nach einem optischen Verzögerer (mit *Newport*-Lineartisch, *ILS300LM*, Schrittweite: $\pm 2,5 \mu\text{m}$) auf die Probe fokussiert wird. Anschließend fällt der Probepuls auf den Detektor (Si-Photodiode, Laser Components, SND-100Q), dessen Signal mittels eines Lock-In-Verstärkers (*Stanford Research Systems*, *SRS 830*) ausgelesen und analysiert wird. Die Messwerte des Lock-In-Verstärkers werden mit einer LabView-basierten Auswerteroutine analysiert.

Die durch den Strahlteiler transmittierte Pulsfolge ($84,1\%$ der einfallenden Energie für 550 nm), wird durch ein Chopperrad nach dem Strahlteiler moduliert (Abbildung 4.6) und liefert die Pumppulse für die Pump-Probe-Messungen.

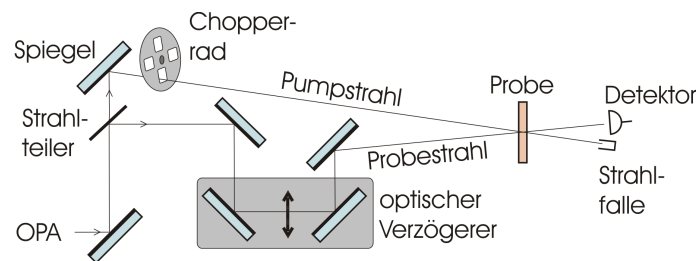


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus.

4.4 Fluoreszenz-Anregungs-Emissions-Spektroskopie

Die Erfassung der Fluoreszenz der M_{Na} -Zentren erfolgt mit zwei unterschiedlichen Messverfahren an verschiedenen Proben. Detektiert wird in beiden Fällen die Fluoreszenz des M_{Na} -Zentrums mit einem Maximum bei 740 nm . Beide Verfahren unterscheiden sich in ihrer Anregung und Detektion.

Laserinduzierte Fluoreszenz

Zur optischen Anregung der M_{Na} -Zentren dienen das oben beschriebene Lasersystem mit OPA zur Wellenlängendurchstimmung (siehe Abschnitt ??) und der Messplatz zur Detektion der Fluoreszenz in Abbildung 4.7. Die Beobachtung der Fluoreszenz erfolgt nach einem Interferenzfilter (*Zeiss*, *IF 750 nm*) mit einem Photomultiplier (*Hamamatsu H10720P-110*) und einem digitalen Oszilloskop. Ausgelesen werden die Messdaten des Oszilloskops nach 100 Mittelungen mit einem PC. Eine Aufbereitung der Daten erfolgt mittels *Origin 8.5.1G*.

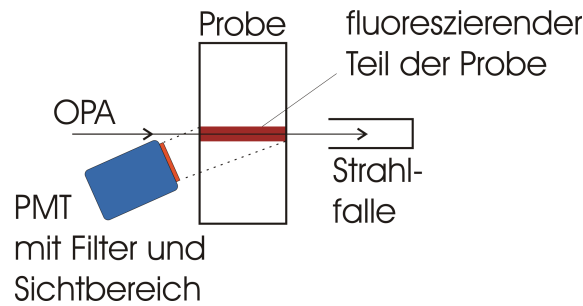


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des Messplatzes für laserinduzierte Fluoreszenz.

Fluoreszenzanregungs-Emissions-Spektroskopie

Für die Detektion der zeitlichen Veränderung der M_{Na} -Fluoreszenz wird ein Fluoreszenzanregungsspektrometer der Firma *Edinburgh Instruments*, *FLS920-s* verwendet. Zur Separation des Anregungs- und des Fluoreszenzlichtes wird jeweils ein Czerny-Turner-Monochromator mit einer Fokusslänge von 300 mm eingesetzt. Als Anregungsquelle kommt eine Xenon-Gasentladungslampe zum Einsatz. Spaltbreiten des Spektrometers liegen im Bereich 2 mm bis 9 mm. Die Detektion erfolgt mit einem siliziumbasierten Einzelphotonen-Detektor [46] im Zählmodus.

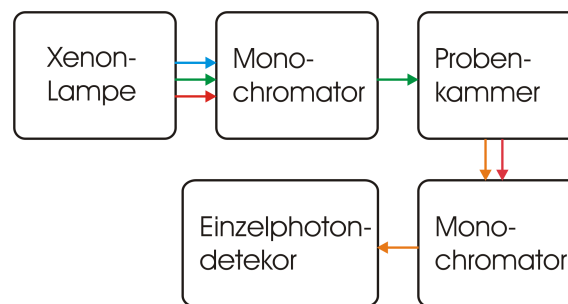


Abb. 4.8: Schematische Darstellung des Fluoreszenzanregungs-Emissions-Spektrographen mit Xenon-Weißlichtlampe als Anregungsquelle mit anschließendem Monochromator zur Wellenlängenseparierung sowie der Probenkammer mit senkrecht dazu angeordnetem Monochromator mit Detektor.

Kapitel 5

Ergebnisse und Auswertung

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Ergebnisse und Auswertungen der Messungen an verschiedenen CaF_2 -Proben gezeigt. Im ersten Abschnitt werden die Weißlicht-Cavity Ring-Down-Experimente dargestellt. Im Folgenden liegen weitere Schwerpunkte auf der Photolyse von Defektzentren und auf der Trennung überlagerter Absorptionsstrukturen. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einem Abschnitt zur Erzeugung stabiler Defekte im CaF_2 -Kristall.

5.1 Weißlicht-CRD-Messung an CaF_2 -Einkristallen

Für die *in situ*-Beobachtung der Defektentstehung unter ArF-Laserbestrahlung kommt eine CaF_2 -Probe (*scientific grade*) mit einer Größe von $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$ zum Einsatz. Durch das Einbringen der CaF_2 -Probe in den CRD-Resonator verlängert sich dessen optische Weglänge (Abschnitt 4.2) nach Formel 2.6.

Zuerst wurde das unkorrigierte Emissionsspektrum der Weißlichtquelle registriert (Abbildung 5.1 a). Ihre Emissionsleistung nimmt zwischen 470 nm und 650 nm um eine Größenordnung zu. Abbildung 5.1 b) zeigt einen repräsentativen Satz von CRD-Abklingkurven, aus denen ein Spektrum erzeugt wurde. Zur besseren Darstellbarkeit der Abklingkurven sind sie nach Abzug des Untergrunds auf ihre jeweilige Amplitude (Anfangssignal) normiert.

Ein Vergleich des CRD-Verlustspektrums der unbestrahlten CaF_2 -Probe mit einer Extinktionsmessung in einem kommerziellen Spektrometer (*Perkin Elmer, Lambda 900*) an derselben Probe ist unter Berücksichtigung der Reflektionsverluste in Abbildung 5.2 zu sehen. Die sprunghafte Veränderung der Spektrometermessung kommt vom Wechsel der Anregungslichtquelle. Die Rauschamplitude des Spektrometers beträgt 0,05 %. Eine Detektion der Absorptionsbande bei 630 nm mit einer Amplitude von $\approx 0,07 \%$ ist mit dem Spektrometer nicht möglich (Signal-Rausch-Verhältnis = 1,4). Für die CRD-Messung ergibt sich ein Signal-Rausch-Verhältnis von 70, mit dem die 630 nm-Bande eindeutig zu detektieren ist.

Weitere Experimente betrafen die spektrale Veränderung der CaF_2 -Probe unter ArF-Laserbestrahlung. In Abbildung 5.3 sind die Verluste der Probe V_{Probe} nach Abzug der Verluste der Spiegel V_{Spiegel} dargestellt. Die verschiedenen Kurven sind nach Bestrahlung mit unterschiedlicher Anzahl an ArF-Laserpulsen aufgenommen worden.

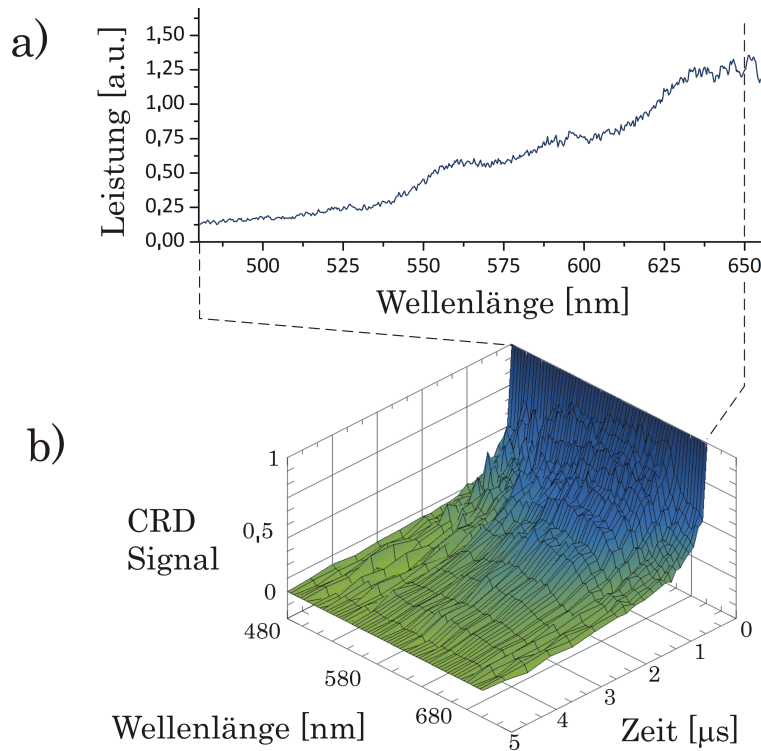


Abb. 5.1: a) Unkorrigiertes Emissionsspektrum der Weißlichtquelle b) Normierte 3D-Ansicht der relevanten CRD-Abklingkurven; nur für jede 15. erfasste Emissionswellenlänge ist die gemessene Abklingkurve dargestellt.

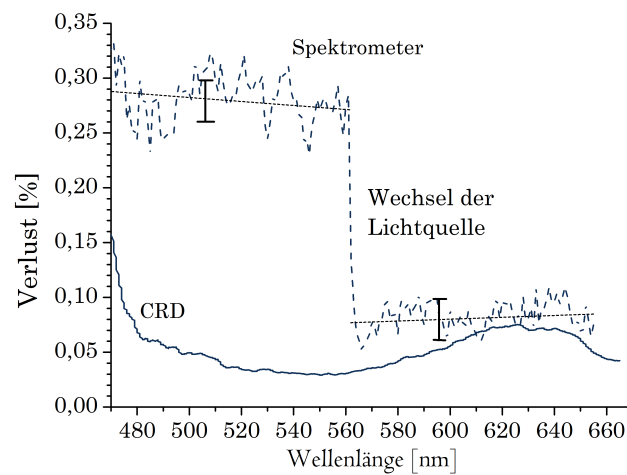


Abb. 5.2: Vergleich von Verlustspektren einer CaF_2 -Probe; durchgehende Linie: CRD-Verlustspektrum, gestrichelte Linie: Extinktionsspektrum aus Spektrometermessung.

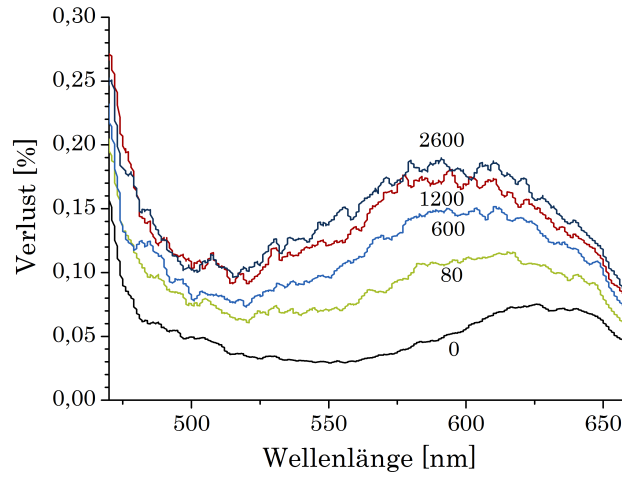


Abb. 5.3: Zunahme der CRD-Resonatorverluste während der Bestrahlung der CaF_2 -Probe mit einem ArF-Laser. Die Nummern entsprechen der Anzahl an Laserpulsen.

5.2 Lampen-Photolyse von M_{Na} -Zentren

Für kinetische Studien der Umwandlung von M_{Na} -Zentren bei wellenlängenselektiver Lampenbestrahlung wurde eine CaF_2 -Probe zunächst durch ArF-Laserbestrahlung mit M_{Na} -Zentren angereichert, um eine ausreichende Konzentration an M_{Na} -Zentren zu erzeugen (Abschnitt 4.1). Die nach $4 \cdot 10^6$ Pulsen bei einer Fluenz von 120 mJ/cm^2 aufgenommenen Transmissions- (Abschnitt 3.1) sowie Fluoreszenz-Anregungs- und Emissionsspektren (Abschnitt 4.4) sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Strahlungsleistung der Anregungsquelle im Fluoreszenzanregungsspektrometer betrug $\approx 10 \mu\text{W/nm}$.

Bereits während der Voruntersuchungen zur Messung des Fluoreszenzanregungsspektrums (Abbildung 5.4) lässt sich eine zeitliche Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften der CaF_2 -Probe beobachten (experimentelle Beobachtung, nicht im Spektrum in Abbildung 5.4 ersichtlich). Diese zeitliche Entwicklung wird unter ausgewählten Bestrahlungsbedingungen zunächst bei 380 nm und dann bei 600 nm im Anregungs-Emissions-Spektrometer untersucht. Bei beiden Wellenlängen wird die Fluoreszenz bei 725 nm beobachtet und es werden zwei Bestrahlungsmodi ausgewählt, der Photolysebetrieb mit kontinuierlicher Bestrahlung und der Beobachtungsbetrieb. Im Beobachtungsbetrieb folgt jeweils alternierend auf eine Dunkelphase von ca. 10 s ohne Bestrahlung eine Bestrahlungsphase von ca. 0,5 s für die Fluoreszenzdetektion. Der gesamte Verlauf in beiden Bestrahlungsmodi bei 380 nm und bei 600 nm ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

Die zonenweise Kurvensimulation in Abbildung 5.5 folgt den in Abschnitt 6.2 erläuterten Modellen nach folgenden Gleichungen.

Zonen A_1 und A_2 :

$$M'_{\text{Na}}(t) = A'_s \cdot e^{-k'_s \cdot t} + A'_1 \cdot e^{-k'_1 \cdot t} + A'_\infty \quad (5.1)$$

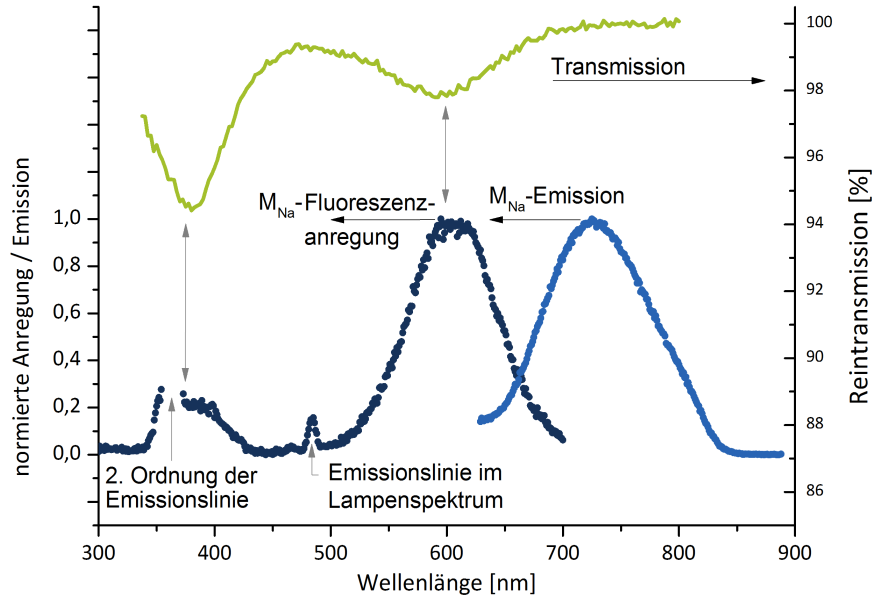


Abb. 5.4: Optische Eigenschaften der bei 193 nm vorbestrahlten CaF_2 -Probe: grün - Reintransmission (rechte Ordinate); hellblau - Emissionsspektrum (630 nm bis 890 nm) des M_{Na} -Zentrums (linke Ordinate) nach Anregung bei 600 nm; dunkelblau - Fluoreszenzanregungsspektrum (300 nm bis 700 nm) (linke Ordinate), Detektion bei 725 nm.

Alle Zonen B,C und D:

$$M'_{Na}(t) = A'_s \cdot (1 - e^{k'_s \cdot t}) + A'_l \cdot (1 - e^{k'_l \cdot t}) + A'_0 \quad (5.2)$$

Für alle Zonen C und D gilt jeweils unmittelbar nach Umschaltung des Bestrahlungsmodus zur Zeit t_{start} :

$$M'''_{Na}(t) = M'_{Na}(t) - \Delta A \cdot e^{-k_{ij} \cdot (t - t_{start})} \quad (5.3)$$

mit:

$ij = hd$ - den Übergängen der Kurven $C_1 - C_5$ nach $D_1 - D_5$ mit $\Delta A < 0$ sowie

$ij = dh$ - den Übergängen der Kurven $D_1 - D_4$ nach $C_2 - C_5$ mit $\Delta A > 0$.

Die Indizes ij stehen jeweils für die Umschaltung von Photolyse (h = hell) auf Beobachtung (d = dunkel) oder für ji in umgekehrter Richtung. Es ergeben sich für die verschiedenen Zonen, angepasst mit den jeweiligen Gleichungen, die in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 aufgelisteten Anpassungsparameter.

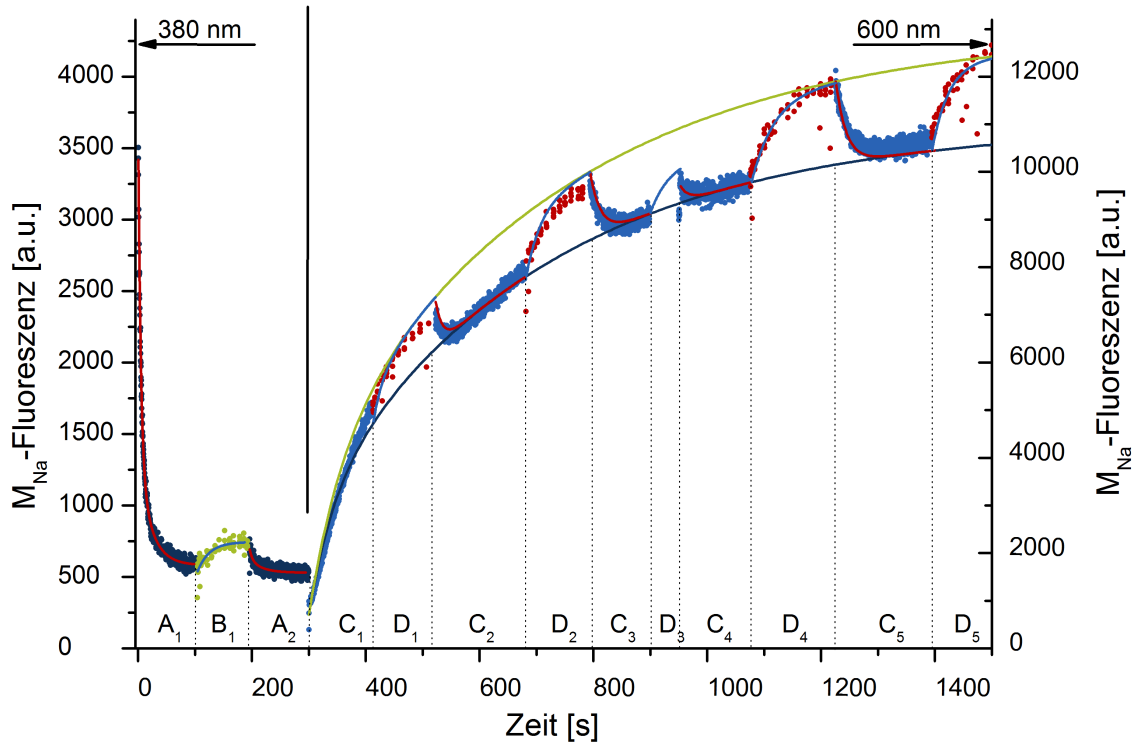


Abb. 5.5: Zeitliche Entwicklung der M_{Na} -Fluoreszenz (725 nm) während der Photolyse (Zonen A_1 , A_2) und Beobachtung (Detektion in Zone B) mit 380 nm auf der linken Seite und auf der rechten Seite während der Photolyse (Zonen $C_1 - C_5$) und Beobachtung (Detektion in Zonen $D_1 - D_5$) mit 600 nm; zusätzlich sind die Simulationskurven nach der Modellierung (Abschnitt 6.2) eingezeichnet (vgl. Simulationsgleichung im Text und Simulationsparameter in Tabellen 5.1 bis 5.3).

Tab. 5.1: Simulationsergebnisse für die Messdaten in den Zonen A_1 und A_2 in Abbildung 5.5, angepasst nach Gleichung 5.1 (vgl. auch Abschnitt 6.2).

Zone	$A_s [a.u.]$	$A_l [a.u.]$	$A_\infty [a.u.]$	$k_s [s^{-1}]$	$k_l [s^{-1}]$
A_1	2342	757	581	0,221	0,046
A_2	324	132	578	0,220	0,045

Tab. 5.2: Simulationsergebnisse für die Messdaten in den Zonen B, $C_1 - C_5$ und $D_1 - D_5$ in Abbildung 5.5, angepasst nach Gleichung 5.2. In den Zonen $C_1 - C_5$ erfolgte die Anpassung an die Untergrenze und in den Zonen (Hell-Reaktion) $D_1 - D_5$ an die Obergrenze des jeweiligen Kurvenverlaufs (Dunkel-Reaktion) (vgl. auch Abschnitt 6.2).

Zone	$\lambda [nm]$	$A_s [a.u.]$	$A_l [a.u.]$	$A_0 [a.u.]$	$k_s [s^{-1}]$	$k_l [s^{-1}]$
B	380	—	116	603	—	0,048
Hell-Reaktion: $C_1 - C_5$	600	2222,2	8080,8	707,1	0,0242	0,0024
Dunkel-Reaktion: $D_1 - D_5$	600	3030,3	9292,9	707,1	0,0181	0,0023

Tab. 5.3: Simulationsergebnisse für die Messdaten in Abbildung 5.5 in den Zonen $C_1 - C_5$ jeweils unmittelbar nach Umschaltung dh von Beobachtung ($d = \text{dunkel}$) auf Photolyse ($h = \text{hell}$) und in den Zonen $D_1 - D_5$ jeweils unmittelbar nach der Umschaltung hd , angepasst nach Gleichung 5.3 (vgl. auch Abschnitt 6.2), Angabe von Mittelwert und Standardabweichung für k_{dh} und k_{hd} für alle Zonen C und D .

Zone	$\Delta A[a.u.]$	$k_{dh}[s^{-1}]$	Zone	$\Delta A[a.u.]$	$k_{hd}[s^{-1}]$
C_1	—	—	D_1	768	0,071
C_2	−1071	0,083	D_2	1352	0,042
C_3	−1411	0,053	D_3	1531	0,037
C_4	−1660	0,065	D_4	1572	0,027
C_5	−1743	0,054	D_5	1811	0,035
C		$0,064 \pm 0,014$	D		$0,042 \pm 0,017$

Eine physikalische Deutung der hier gezeigten Gleichungen 5.1, 5.2 und 5.3 sowie der Simulationsergebnisse in den Tabellen 5.1, 5.2 und 5.3 wird in Abschnitt 6.2 behandelt. Mit Gleichung 5.2 konnte der gesamte 600 nm Bereich für die Photolyse (h) und Beobachtung (d) mit einem Parametersatz angepasst werden, der unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen als konstant betrachtet wird. Diese Parameter werden dann zur Anpassung der Zonen in $C_2 - C_5$ und $D_1 - D_5$ unverändert verwendet. Für alle Einzelabschnitte $C_2 - C_5$ und $D_1 - D_5$ werden die Umschaltparameter k_{hd} und k_{dh} als konstant betrachtet. Die Beträge der Amplituden ΔA steigen in den Einzelabschnitten mit aufsteigender Nummerierung an.

5.3 Trennung überlagerter Absorptionsstrukturen

Langzeitbestrahlte Proben, wie zum Beispiel ein Laserfenster, können eine deutlich sichtbare Verfärbung (Absorption) im Bestrahlungskanal aufweisen (Abbildung 5.6). Das hier untersuchte Fenster befand sich für $\approx 2 \cdot 10^8$ Pulse in einem ArF-Laser bei einer extern gemessenen Fluenz von 120 mJ/cm^2 .

Die Extinktionsstruktur (Abbildung 5.6(a)) $\lambda_{\max} = 570 \text{ nm}$, $FWHM = 130 \text{ nm}$) im Bestrahlungskanal (Abbildung 5.6(b)) wird näherungsweise ausschließlich durch optische Absorption betrachtet und Streuung - z.B. sichtbar anhand des He/Ne-Lasers - vernachlässigt. Das Streulichtbild belegt, dass die Schädigung von CaF_2 im Volumen des Bestrahlungskanals erfolgt ist und nicht nur an der Oberfläche. Die Untersuchung der Absorptionsstruktur erfolgte mit zwei wellenlängenaufgelösten Methoden, dem Ausmaß der transienten Transmission nach fs-Laseranregung und der Bestimmung der Fluoreszenzlichtausbeute. Für die experimentellen Untersuchungen mit einer zeitlichen Auflösung von $\approx 30 \text{ fs}$ diente der im Abschnitt 4.3 dargestellte fs-Pump-Probe-Aufbau. Die transiente Transmission bei Bestrahlung mit einem Pumpimpuls wurde mit einem zeitlich variabel verzögerten Probepuls derselben Wellenlänge abgefragt und ist exemplarisch für drei Wellenlängen (471 nm, 500 nm und 540 nm) in Abbildung 5.7 dargestellt.

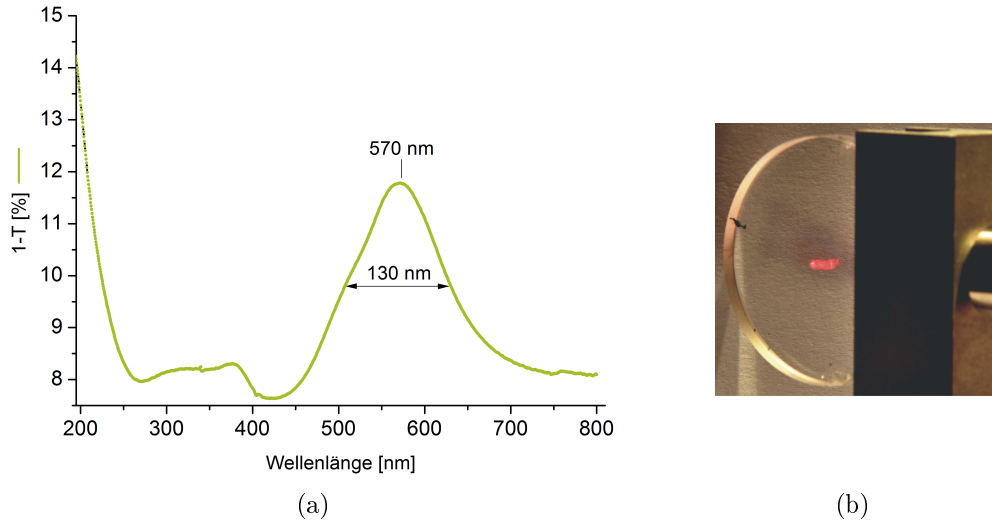


Abb. 5.6: (a) UV/Vis-Extinktionsspektrum des Bestrahlungskanals eines ArF-Laserfensters aus CaF_2 nach etwa $2 \cdot 10^8$ Pulsen bei 120 mJ/cm^2 (extern gemessen). (b) Foto der Probe mit Bestrahlungskanal sowie HeNe-Laserleuchtspur.

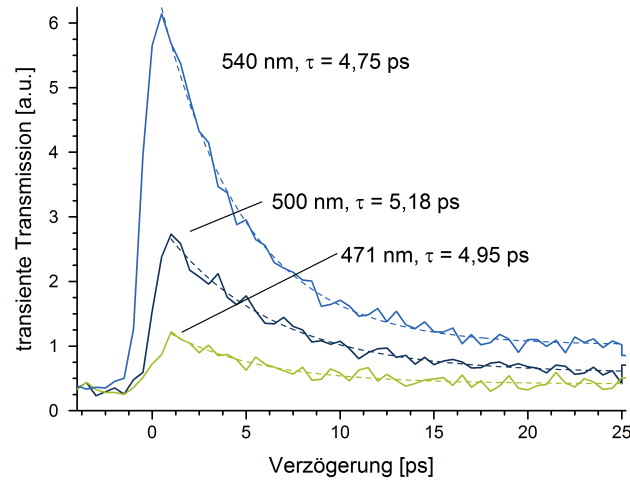


Abb. 5.7: Transiente Transmission im Bestrahlungskanal eines ArF-Laserfensters aus CaF_2 , gemessen mit dem Pump-Probe-Aufbau (Abbildung 4.6) bei 471 nm, 500 nm und 540 nm.

Als Maß für die transiente Transmission wird das Zeitintegral der Transmissionskurven bei der eingestellten Wellenlänge berechnet und auf die eingestrahlte fs-Laserpulsenergie (*Firma Ophir, L30A*) normiert. Pump- und Probepulsenergien stehen dabei in einem festen Teilverhältnis. Die Ergebnisse dieser Messungen im Wellenlängenbereich von 471 nm bis 590 nm sind in Abbildung 5.9 (dunkelblaue Kreise) aufgetragen. Das transiente Transmissionsspektrum hat ein Maximum bei 530 nm mit einer Halbwertsbreite von 60 nm.

Als weitere Analyse der breiten Absorptionsstruktur in Abbildung 5.6(a) diente das Fluoreszenzanregungsspektrum mit punktwiser Abstimmung des fs-Lasers im Bereich von 490 nm bis 670 nm. Die typische Fluoreszenz bei 740 nm mit einer Abklingzeit von 22 ns ist für die Anregungswellenlänge 565 nm in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Messung erfolgte mit dem in Abschnitt 4.4 beschriebenen Messplatz. Die zeitliche Integration des Fluoreszenzverlaufs aus Abbildung 5.8, Normierung auf die gemessene

ne Eingangspulsenergie (*Firma Ophir, L30A*) und Durchstimmung der Wellenlänge liefern das Fluoreszenzanregungsspektrum in Abbildung 5.9 (hellblaue Vierecke).

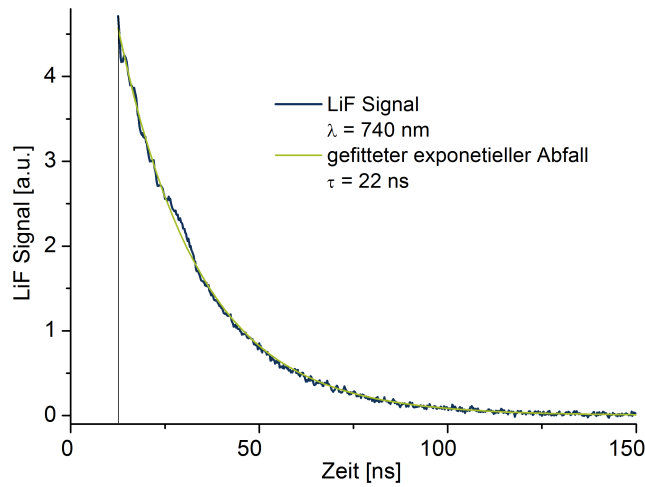


Abb. 5.8: Laserinduzierte Fluoreszenz (LiF): Messsignal (blau) der 740 nm-Fluoreszenz am Photomultiplier nach Anregung mit einem 565 nm-Puls, Anpassung mit einfach exponentiellem Kurvenverlauf (grün) mit der Abklingzeit $\tau = 22$ ns.

Die mit beiden Methoden durchgeführte Analyse im Bestrahlungskanal des ArF-Laserfensters ist in Abbildung 5.9 zusammengefasst. Die breite Absorptionsstruktur mit ihrem Maximum bei 530 nm enthält zwei spektral gegeneinander verschobene Banden, welche sich mittels kinetischer Spektroskopie trennen lassen.

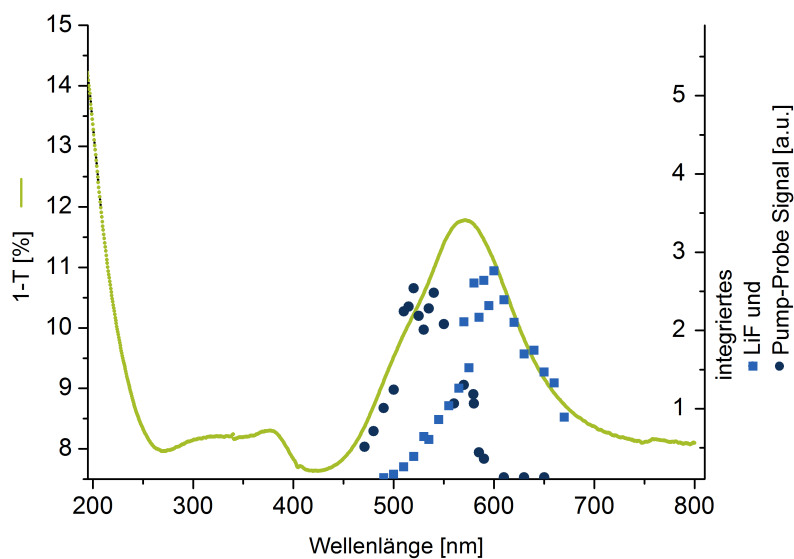


Abb. 5.9: Vergleich der Spektrometernessung (grüne Linie) im Bestrahlungskanal des ArF-Laserfensters mit den Ergebnissen der transienten Transmissionsspektroskopie (dunkelblaue Kreise) und der Fluoreszenzanregungsspektroskopie (hellblaue Vierecke).

5.4 Optische Erzeugung stabiler Defekte in CaF_2

Für die Erzeugung von Kalziumkolloiden nach Literaturangaben [40] erfolgte eine Bestrahlung der CaF_2 -Probe mit den in Tabelle 4.1 gezeigten Bestrahlungsparametern mit einem 157 nm F_2 -Laser. Abbildung 5.10 zeigt ein Foto der CaF_2 -Probe nach der Bestrahlung.

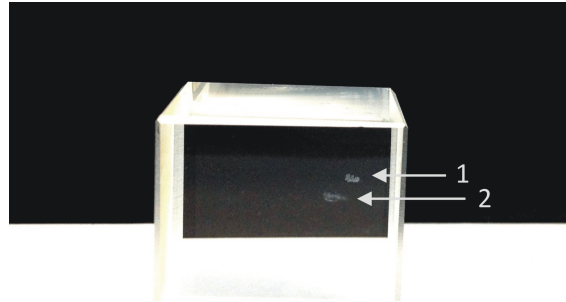


Abb. 5.10: CaF_2 -Probe ($25 \times 25 \times 25 \text{ mm}^3$) nach Bestrahlung mit 157 nm-Licht: zerstörte Oberflächen (1 - Vorderseite, 2 - Rückseite).

Im Bereich des Strahleintritts (1 in Abbildung 5.10) und des Strahlaustritts (2 in Abbildung 5.10) kam es zu einer Zerstörung der CaF_2 -Probenoberflächen. Somit wurde zum einen eine Einkopplung von 157 nm Licht in die Probe erheblich gemindert. Zum anderen konnte der Bestrahlungskanal nicht spektroskopisch untersucht werden, da die Zerstörung der Probenoberflächen in einem signifikanten Streusignal resultiert und eventuelle Extinktionsstrukturen überlagert. Senkrecht zur Bestrahlungsrichtung wurde aufgrund der kürzeren Wechselwirkungslänge mit dem bestrahlten Volumen keine Abweichung des Extinktionsspektrums (Messung erfolgte mit Zweistrahl-spektrometer *PerkinElmer, Lambda900*) zwischen bestrahlten und unbestrahlten Gebieten gefunden.

Kapitel 6

Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der in Kapitel 5 dargestellten experimentellen Untersuchungen gedeutet und diskutiert. Den ersten Schwerpunkt bildet der Nachweis sehr geringer M_{Na} -Zentren-Konzentrationen im CaF_2 -Kristall. Die Photolyse und die Assoziation von M_{Na} -Zentren unter Bestrahlung bei 380 nm und 600 nm, die Bestimmung der zugehörigen kinetischen Konstanten, deren physikalische Deutung sowie die Einordnung und Erweiterung bestehender Modelle des M_{Na} -Zentrums bilden weitere Schwerpunkte. Im Anschluss erfolgt die Deutung der Messungen an den Kalziumkolloiden sowie die Interpretation der 157 nm-Bestrahlungsexperimente. Abschließend werden die verwendeten Methoden miteinander verglichen.

6.1 M_{Na} -Defektbildung und CRD-Spektroskopie

In Abschnitt 5.1 sind die CRD-Absorptionsspektren aus der *in situ*-Untersuchung von Kalziumfluorid während der ArF-Laser-gestützter Defekterzeugung dargestellt. Die in Tabelle 6.1 gezeigte Berechnung zur optischen Länge L_{opt} des Resonators nach Formel 2.6 bei den Randwellenlängen zeigt, dass die Resonatorlänge hier als konstant mit $L_{opt} = 0,4087$ m angesetzt werden kann.

Bei der Bestimmung kleinster optischer Verluste zeigt sich die Weißlicht-CRD-Methode im Vergleich zu kommerzieller Zweistrahl-Spektrometrie (*PerkinElmer, Lambda900*, Abbildung 5.2) deutlich überlegen. Eine Bestimmung von Verlusten im Bereich 0,01 % und 0,25 %, wie sie für die Charakterisierung der CaF_2 -Probe in Abschnitt 5.1 notwendig ist, ist nur mit dem CRD-Aufbau problemlos möglich. Im Vergleich zur Weißlicht-CRD-Messung zeigt die Spektromettermessung zum einen im relevanten Wellenlängenbereich eine Rauschamplitude von 0,05 % und zum anderen einen systematischen Fehler der Messung von 0,25 % aufgrund des Lampenwechsels.

Tab. 6.1: Berechnung der optischen Resonatorlänge (L_{opt}) nach Formel 2.6 für die Randwellenlängen der CRD-Messung für eine 20 mm lange CaF_2 -Probe in einem 0,4 m langen Resonator.

Wellenlänge [nm]	Brechzahl [47]	L_{opt} [m]
470	1,43773	0,40875
650	1,43257	0,40865

Der Fehler der Verlustmessung im Spektrometer ist auf die Messung von absoluten Größen zurückzuführen. Er ist relativ groß und verhindert die Bestimmung der *in situ*-Verluste der CaF_2 -Probe während ArF-Laserbestrahlung, da die Rauschamplitude im Bereich der Messgröße liegt. Der Fehler der CRD-Messung skaliert mit dem Verlust ($\Delta V/V = \Delta L_{\text{opt}}/L_{\text{opt}} + \Delta\tau/\tau$), wobei der Fehler für ΔL_{opt} konstant und somit systematisch ist. $\Delta\tau$ ergibt sich aus der exponentiellen Kurvenanpassung und ist bei gleichbleibenden Schwankungen der Anregungsquelle und konstantem Detektorrauschen umso kleiner, je größer die Abklingzeit τ ist. Die CRD-Methode eignet sich somit aufgrund ihres Fehlers, der im Wesentlichen mit der Messgröße skaliert, speziell für die Bestimmung kleinster Verluste. Konkurrierende Verfahren wie die der Photothermie mit vergleichbaren Empfindlichkeiten, eignen sich aufgrund der hohen erforderlichen Anregungslaserleistungen nicht.

Um aus der in Abbildung 5.3 (Abschnitt 5.1) gezeigten Verlustmessung an der CaF_2 -Probe für die steigende Anzahl an ArF-Laserpulsen eine quantitative Aussage über die entstandene Absorptionsbande zu treffen, wurden die Ausgangsverluste der Probe (schwarze Messkurve in Abbildung 5.3) jeweils für die einzelnen Messungen subtrahiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

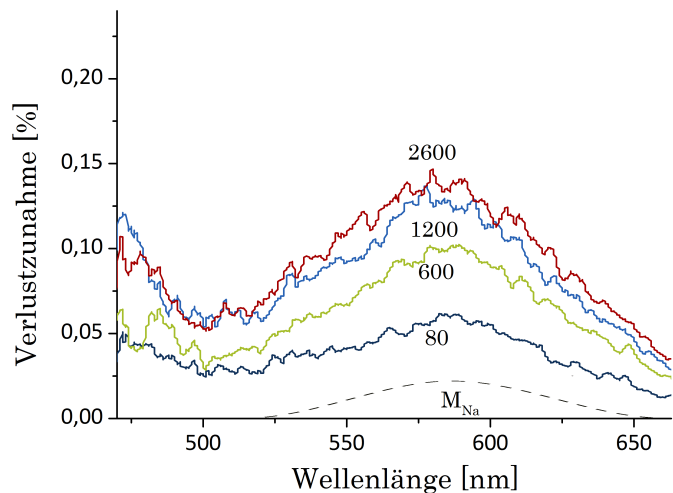


Abb. 6.1: Zunahme der Verluste der CaF_2 -Probe durch Bestrahlung mit einem ArF-Laser nach Abzug der ursprünglichen Verluste. Die Nummern entsprechen der Anzahl an Laserpulsen; gestrichelte Kurve: exemplarische Form der M_{Na} -Bande [22].

Die mit der Anzahl an ArF-Laserpulsen N_{ArF} ansteigenden Verluste für Wellenlängen unter 500 nm lassen sich den Ausläufern einer kurzwelligeren Bande der M_{Na} -Zentren mit einem Maximum bei 380 nm zuordnen [20]. Andere Defekte, die während der ArF-Laserbestrahlung entstehen, konnten nicht gefunden werden. Die Zunahme der Verluste im Wellenlängenbereich 525 nm bis 650 nm entspricht in ihrer spektralen Lage der Absorptionsbande des im Abschnitt 2.2 eingeführten M_{Na} -Zentrums [22, 26].

Abbildung 6.2 zeigt das Wachstum der M_{Na} -Absorptionsbande bei der Wellenlänge von 580 nm mit steigender Anzahl von ArF-Laserpulsen (N_{ArF}), berechnet aus den Messdaten von Abbildung 6.1. Es zeigt sich ein Wachstum der Absorptionsbande,

welches mit steigender Pulsanzahl des ArF-Lasers exponentiell gesättigt wird. Dieses Wachstum wird in dem von Mühlig et al. vorgeschlagenen Modell zur M_{Na} -Bildung [26] in Abbildung 6.2 bestätigt.

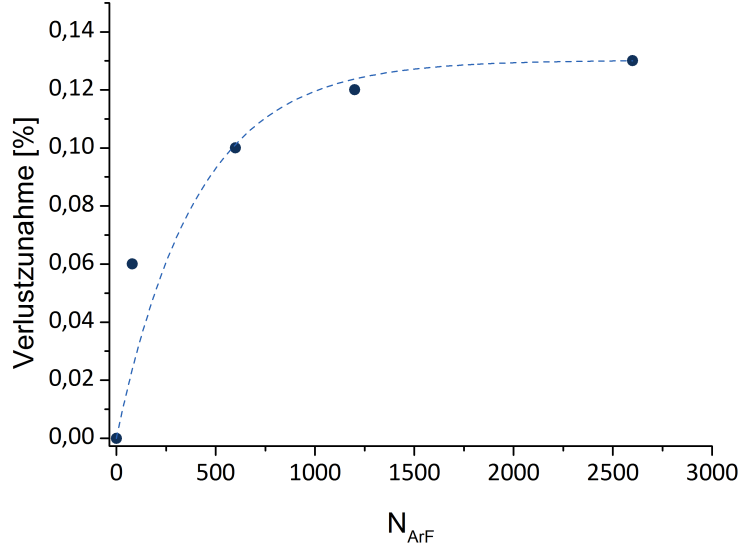


Abb. 6.2: Wachstum der Absorptionsbande der M_{Na} -Zentren ($\lambda = 580$ nm) als Funktion der Anzahl von ArF-Laserpulsen (N_{ArF}); gestrichelte Linie: Kurvenanpassung mit einer exponentiellen Sättigungsfunktion ($f(N_{ArF}) \sim (1 - e^{-k \cdot N_{ArF}})$) nach [26] ($k = 0,0025$).

Hochreine CaF_2 -Proben mit einer hohen Gitterordnung können mit einer Pulsanzahl von $2 \cdot 10^8$ Pulsen bestrahlt werden, bevor signifikante Defektbildung im Material zu beobachten ist. Die schnell wachsende M_{Na} -Bande mit 0,13 % Verlustzunahme innerhalb von 2600 Pulsen des ArF-Lasers mit einer Fluenz von $H = 120$ mJ/cm² weist auf die schlechte Qualität CaF_2 -Probe hin, wie sie für den Methodentest geeignet ist.

Die Anzahl der erzeugten M_{Na} -Zentren wurde aus der Verlustmessung bei einer Bestrahlung nach 80 Pulsen des ArF-Lasers (Abbildung 6.1) abgeschätzt. Die Änderung des optischen Verlustes im Maximum der Absorptionsbande von $\lambda = 580$ nm entspricht $\Delta V(\lambda) = 5 \cdot 10^{-4}$, mit:

$$\Delta V(\lambda) = N \cdot l_{irr} \cdot \sigma_{MNa}. \quad (6.1)$$

Unter der Annahme, dass es sich bei der Absorption in der M_{Na} -Bande um einen dipolerlaubten Übergang handelt, wird dafür ein typischer Wirkungsquerschnitt $\sigma_{MNa} \leq 10^{-15}$ cm² [48] angenommen. Da sich ArF- und CRD-Bestrahlungskanal kreuzen (Abbildung 4.4), wird die Länge, auf der die M_{Na} -Zentren beobachtet werden, auf die Breite des ArF-Bestrahlungskanals begrenzt und ergibt sich zu $l_{irr} = 2$ mm. Die nach 80 Pulsen erzeugte Anzahl an Defekten ergibt sich somit zu $N = 2,5 \cdot 10^{11}$. Die Nachweisgrenze für M_{Na} -Zentren liegt mit dem gegebenen Aufbau bei $N_{min} = 4 \cdot 10^{10}$ entsprechend einer Verlustzunahme von 0,001 %.

Der Einfluß der Resonatorspiegel mit einem Verlust von 0,06 % ($R = 99,94$ %) im gesamten Messbereich begrenzt im vorliegenden Aufbau die Sensitivität. Eine Er-

höhung der Reflektivität beider Spiegel würde auch die Sensitivität des Aufbaus erhöhen. Unter Berücksichtigung der Nachweisgrenze des Multikanaldetektors (Abbildung 4.2) könnten hier Resonatorspiegel mit einer Reflektivität von 99,99 % verwendet werden, welche auch kommerziell erhältlich sind. Dies bedeutet eine Absenkung des Detektionslimits um den Faktor 6, womit sich eine minimale M_{Na} -Zentrenzahl von $N_{min} \approx 7 \cdot 10^9$ nachweisen lassen würde.

6.2 Modellierung zur M_{Na} -Defektbildungskinetik

Die breite Fluoreszenzemission der M_{Na} -Bande von CaF_2 hat ihr Maximum im Bereich 725 nm (Abbildung 5.4). Die Absorptionsstruktur und das Fluoreszenzanregungsspektrum in Abbildung 5.4 sind den M_{Na} -Zentren zugeordnet (Banden bei 380 nm und 600 nm) [32, 26]. Im Unterschied zur relativ einfachen Zuordnung der M_{Na} -Absorptionsbanden ist die Bestimmung der genauen Bandenform und der Absorptionsquerschnitte deutlich aufwendiger: Die Amplitude der Banden ändern sich bereits während ihrer Aufzeichnung (vgl. Abschnitt 5.2). Daher ist eine kinetische Untersuchung der M_{Na} -Defektbildung und -ausheilung erforderlich.

In Abschnitt 5.2 *Lampen-Photolyse von M_{Na} -Zentren* wird die zeitliche Entwicklung der M_{Na} -Fluoreszenz unter Bestrahlung bei 380 nm und 600 nm vorgestellt. Bei beiden Wellenlängen gibt es Bestrahlungsphasen mit M_{Na} -Photolyse (Hellphasen) und Dunkelphasen, in denen sich M_{Na} -Zentren zurückbilden (Abbildung 5.5). In den Dunkelphasen wird von Zeit zu Zeit kurz bestrahlt, um anhand des Fluoreszenzsignals die aktuelle Konzentration von M_{Na} -Zentren abzufragen. Die so erhaltenen M_{Na} -Entwicklungskurven (Hell-, Dunkel- und Umschaltphasen) sind erfolgreich simuliert worden (Abbildung 5.5, Gleichungen 5.1 - 5.3). Das der Simulation zugrunde liegende Modell wird im Folgenden dargestellt und die Vorgehensweise gliedert sich methodisch zu:

- Methodenauswahl mit Herleitung des benötigten Simulationsansatzes,
- abschnittsweise Analyse des kinetischen Verlaufs der M_{Na} -Zentrenkonzentration,
- Ermittlung kinetischer Konstanten der Photolyse sowie der Assoziation,
- Einordnung und Prüfen der kinetischen Konstanten und
- Aufstellen des Energieniveauschemas des M_{Na} -Zentrums.

6.2.1 Modellauswahl

Für die M_{Na} -Bildung und -Photolyse wird von folgender Gleichgewichtseinstellung mit dem F- und F_{Na} -Zentrum ausgegangen:



Dabei ist die Photolyse eine Reaktion 1. Ordnung und die Assoziation eine „bimolekulare Reaktion“ 2. Ordnung. Die Funktionen $M_{Na}(t)$ (Formeln 5.1, 5.2 und 5.3) werden basierend auf den im Folgenden genannten Vereinfachungen entwickelt. Als Messgröße dient die Fluoreszenz des M_{Na} -Zentrums als Funktion der Zeit (Abschnitt 5.2). Daher werden lediglich die kinetischen Gleichungen für das M_{Na} -Zentrum dargestellt.

Ansatz 1: Berechnung für reversible Reaktion 2. Ordnung:

Die kinetischen Gleichungen zur Reaktionsgleichung 6.2 werden für $[M_{Na}(t)]$, $[F_{Na}(t)]$ und $[F(t)]$ mit den kinetischen Konstanten der Photolyse k_{photo} und der Assoziation k_{ass} aufgestellt und ergeben folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}\frac{d[M_{Na}](t)}{dt} &= -k_{photo} \cdot [M_{Na}](t) + k_{ass} \cdot [F_{Na}](t) \cdot [F](t) \\ \frac{d[F_{Na}](t)}{dt} &= +k_{photo} \cdot [M_{Na}](t) - k_{ass} \cdot [F_{Na}](t) \cdot [F](t) \\ \frac{d[F](t)}{dt} &= +k_{photo} \cdot [M_{Na}](t) - k_{ass} \cdot [F_{Na}](t) \cdot [F](t).\end{aligned}\quad (6.3)$$

Mit den Anfangsbedingungen $[M_{Na}]_0 \neq [F_{Na}]_0 \neq [F]_0 > 0$ ergibt sich die Lösung für $[M_{Na}](t)$ des Gleichungssystems 6.3 zu:

$$[M_{Na}](t) = [M_{Na}]_0 + [F]_0 - \left[\frac{\frac{b-w}{2 \cdot k_{ass}} - \left[\frac{b+w}{2 \cdot k_{ass}} \cdot \left(\frac{[F]_0 - \frac{b-w}{2 \cdot k_{ass}}}{[F]_0 - \frac{b+w}{2 \cdot k_{ass}}} \right) \cdot e^{wt} \right]}{1 - \left[\left(\frac{[F]_0 - \frac{b-w}{2 \cdot k_{ass}}}{[F]_0 - \frac{b+w}{2 \cdot k_{ass}}} \right) \cdot e^{wt} \right]} \right] \quad (6.4)$$

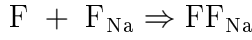
mit:

$$\begin{aligned}b &= -(k_{photo} + k_{ass} \cdot ([F_{Na}]_0 - [F]_0)) \\ w &= \sqrt{(k_{photo} + k_{ass} \cdot ([F_{Na}]_0 - [F]_0))^2 + 4 \cdot k_{photo} \cdot k_{ass} \cdot ([F]_0 + [M_{Na}]_0)}\end{aligned}$$

Die Lösung für $M_{Na}(t)$ unter Berücksichtigung einer reversiblen Reaktion 2. Ordnung ist praktisch kaum geeignet, die experimentellen Befunde aus Abschnitt 5.2 zu beschreiben. Zum einen konnte mit der Lösungsfunktion der Kurvenverlauf in Abbildung 5.5 nicht vollständig angepasst werden. Erfolgte eine teilweise Anpassung der Lösungsfunktion an die experimentellen Daten in einem Teilbereich, kam es in den anderen Bereichen zu erheblichen Abweichungen. Zum anderen hat die Lösungsfunktion viele freie Parameter (k_{photo} , k_{ass} , $[M_{Na}]_0$, $[F_{Na}]_0$ und $[F]_0$), welche sich nur mit großer Unsicherheit bestimmen oder abschätzen lassen. Das Aufstellen von Anfangsbedingungen würde andererseits die allgemeine Gültigkeit der Lösung erheblich einschränken.

Ansatz 2: Annahme einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung:

Für Gleichung 6.2 wird zur Vereinfachung davon ausgegangen, dass ein Produkt-Paar entsteht: die Produkte F und F_{Na} werden als eine Spezies (Paar) zusammengefasst:



Gleichung 6.2 kann dann als reversible Reaktion 1. Ordnung betrachtet werden. Aus der zeitlichen Änderung der Edukt- (M_{Na}) und Produktkonzentrationen (FF_{Na})

$$\begin{aligned} \frac{d[M_{Na}]}{dt} &= -k_{photo}[M_{Na}] + k_{ass}[FF_{Na}] \\ \frac{d[FF_{Na}]}{dt} &= +k_{photo}[M_{Na}] - k_{ass}[FF_{Na}] \end{aligned} \quad (6.5)$$

lässt sich die Gleichung für $M_{Na}(t)$ herleiten [49]. Diese ist in der Abbildung 6.3 mit den Annahmen $k_{photo} > k_{ass}$, $[M_{Na}]_0 > [M_{Na}]_\infty$ und in Abbildung 6.4 für $k_{photo} \approx k_{ass}$, $[M_{Na}]_0 < [M_{Na}]_\infty$ schematisch dargestellt.

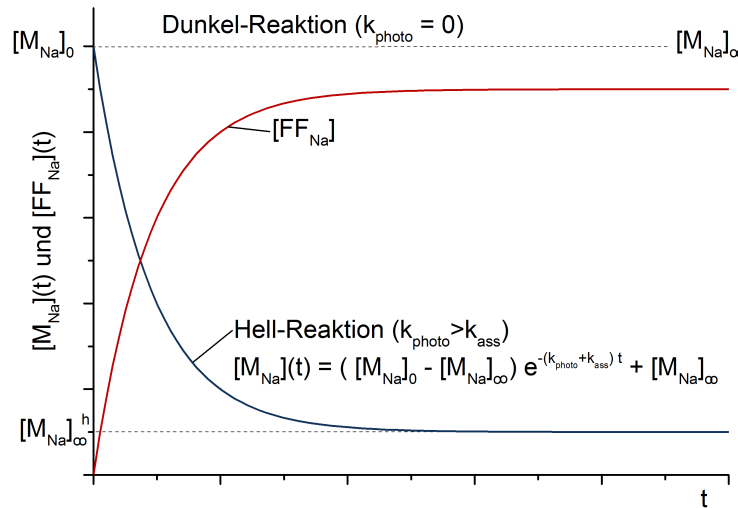


Abb. 6.3: Schema einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung mit $k_{photo} \gg k_{ass}$ und einer Anfangskonzentration $[M_{Na}]_0$ ähnlich den experimentellen Untersuchungen mit 380 nm-Licht in Abbildung 5.5.

Dunkelblau: $M_{Na}(t)$; Rot: $FF_{Na}(t)$. Ohne Photolyse ($k_{photo} = 0$) und mit $[FF_{Na}]_0 = 0$ bleibt $[M_{Na}]_0 = [M_{Na}](t) = [M_{Na}]_\infty^d = \text{const}$ ($d = \text{dunkel}$). Mit Photolyse ($k_{photo} > 0$) stellt sich $[M_{Na}](t)$ für $t \rightarrow \infty$ zu dem Gleichgewichtswert $[M_{Na}]_\infty^h$ ein ($h = \text{hell}$).

Die Kurvenverläufe für $M_{Na}(t)$ in den Abbildungen 6.3 und 6.4 geben den Verlauf der Messdaten aus Abbildung 5.5 qualitativ wieder. Sie sind gut als Grenzfälle zu verstehen. Im ersten Fall (Abbildung 6.3) liegt eine hohe Anfangskonzentration $[M_{Na}]_0$ an M_{Na} -Zentren vor (Ergebnis vorangegangener ArF-Laserbestrahlung der Probe). Die M_{Na} -Zentren sind ohne Bestrahlung (Dunkel-Reaktion) langzeitstabil, d.h. $[M_{Na}]_\infty^d = [M_{Na}]_0$. Unter Bestrahlung stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Photolyse von M_{Na} -Zentren (k_{photo}) und Assoziation von F- und

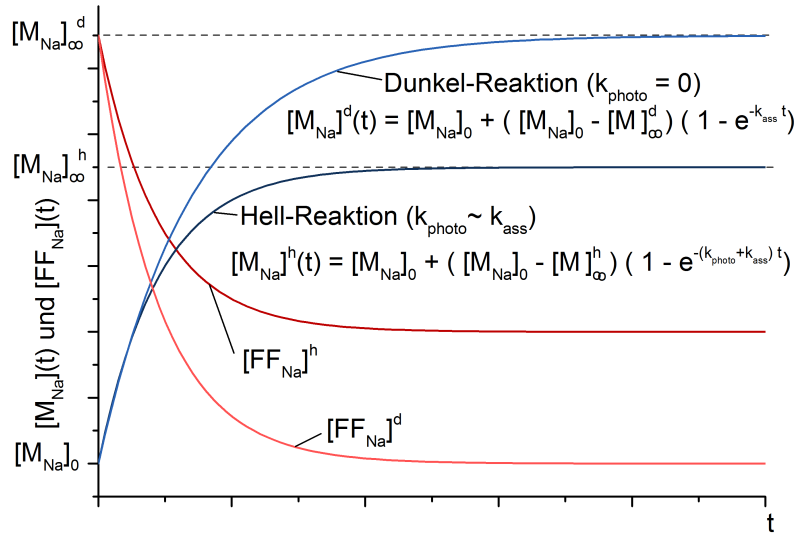


Abb. 6.4: Schema einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung mit $k_{photo} \approx k_{ass}$ und einer Anfangskonzentration $[M_{Na}]_0 < [M_{Na}]_{\infty}^d$ (Gleichgewicht ohne Photolyse, $k_{photo} = 0$) und $[M_{Na}]_0 < [M_{Na}]_{\infty}^h$ (Gleichgewichtszustand des dynamischen Gleichgewicht mit 600 nm-Licht in Abbildung 5.5). Dunkelblau: $M_{Na}^h(t)$ für $k_{photo} \approx k_{ass}$; Hellblau: $M_{Na}^d(t)$ für $k_{photo} = 0$; Dunkelrot: $FF_{Na}^h(t)$; und Hellrot: $FF_{Na}^d(t)$

F_{Na} -Zentren (k_{ass}) ein entsprechend

$$[M_{Na}]_{\infty}^h = \frac{k_{ass}}{k_{photo} + k_{ass}} \cdot [M_{Na}]_0. \quad (6.6)$$

Für $k_{photo} > k_{ass}$ (Bestrahlung bei 380 nm) ist $[M_{Na}]_{\infty}^h \ll [M_{Na}]_0$.

Im zweiten Fall (Abbildung 6.4) beginnt der Prozess mit einem kleinen $[M_{Na}]_0$ -Wert und einer hohen Konzentration $[FF_{Na}]_0$ an FF_{Na} -Paaren (Ende der Bestrahlung bei 380 nm). Für $k_{photo} \approx k_{ass}$ (Bestrahlung bei 600 nm) liegt das dynamische Gleichgewicht der Hell-Reaktion etwas unterhalb des Gleichgewichts der Dunkel-Reaktion. Die Gleichgewichtseinstellung der Dunkel-Reaktion läuft gegenüber der Gleichgewichtseinstellung der Hell-Reaktion verlangsamt ab (Gleichungen für $M_{Na}(t)$, blaue Kurven in Abbildung 6.4).

Mit dem Ansatz einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung kommt es jedoch mit den einfach exponentiellen Anpassungsfunktionen für beide Bestrahlungsversuche (380 nm und 600 nm) zu so großen Abweichungen zwischen Messdaten und Simulation (nicht gezeigt), dass eine Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für Photolyse und Assoziation nicht möglich ist. Eine Erweiterung dieses Ansatzes ist jedoch aufgrund des qualitativ übereinstimmenden Verlaufes sinnvoll und wird in Ansatz 3 gezeigt.

Ansatz 3: Empirischer Ansatz

Für den empirischen Ansatz werden versuchsweise zwei Prozesse als wesentlich angenommen:

1. die $(M_{Na} \rightleftharpoons FF_{Na})$ -Gleichgewichtseinstellung in beiden Bestrahlungsmodi (Hell-

und Dunkel-Reaktion),

2. Umschaltung zwischen den beiden Bestrahlungsmodi.

In Reaktion 1 wird Ansatz 3.1 ein sich relativ langsam einstellendes dynamisches Gleichgewicht zwischen M_{Na^-} - und FF_{Na^-} -Zentren/Paaren getrennt für beide Bestrahlungsmodi beschrieben. Je eine Anpassung erfolgt an die angenommene Einhüllende von $[M_{Na^-}](t)$ der Hell- oder der Dunkel-Reaktion entsprechend Abbildung 6.4. Für diesen Teil wird der obige Ansatz 2 zur reversiblen Reaktion erster Ordnung auf biexponentielle Funktionen erweitert. In Reaktion 2, dem Umschalten zwischen den Bestrahlungsmodi, wird ein relativ schneller Übergang von der Einhüllenden der Hell- auf diejenige der Dunkel-Reaktion oder umgekehrt angesetzt. Für diese Übergänge wird Ansatz 3.2 nach Manfred Eigen [50] analog zur Temperatursprungmethode gewählt. Für die Simulation der gesamten Messdaten in Abbildung 5.5 werden diese beiden Ansätze überlagert und gemeinsam ausgewertet.

Ansatz 3.1 für Reaktion 1: ($M_{Na^-} \rightleftharpoons FF_{Na^-}$)-Gleichgewichtseinstellung

Der obige Ansatz 1 ist für die Beschreibung von Gasphasenreaktionen sehr gut geeignet, wobei sich alle Reaktionsteilnehmer quasi frei bewegen können. Im Festkörper, wie hier am Beispiel von Defekten im CaF_2 -Kristall, sind die Reaktionsteilnehmer jedoch nicht frei beweglich. Den eingeschränkten Bewegungsmöglichkeiten im Festkörper und Kristall wird Ansatz 2 teilweise gerecht, indem die Photolyseprodukte F und F_{Na^-} als paarweise korreliert betrachtet werden. Ansatz 3.1 geht darüber hinaus, indem Photolyse und Assoziation gemeinsam durch zwei Exponentialfunktionen mit effektiven Geschwindigkeitskonstanten (k_{eff}) erfasst werden.

Thomas R. Waite [51, 52] beschäftigte sich mit bimolekularen Reaktionen in Festkörpern und führte hierfür eine Geschwindigkeitskonstante ein, die an die experimentellen Gegebenheiten angepasst wird und sich während des Reaktionsablaufs ändert: $k \neq konstant$. Diese Anpassung begründet sich in unterschiedlichen Eigenschaften der assoziierenden Teilchen. Man unterscheidet zwischen einer chemisch-basierten und einer diffusions-basierten Assoziation. Die F- und F_{Na^-} -Zentren, die einen geringen Abstand zueinander haben und somit schnell eine Bindung zum M_{Na^-} -Zentrum eingehen können, unterliegen der chemisch-basierten Assoziation. Die F- und F_{Na^-} -Zentren, welche vor ihrer Wechselwirkung eine lange Strecke durch den CaF_2 -Kristall diffundieren, unterliegen der diffusions-basierten Assoziation. Für die beiden Reaktionstypen sind unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten wirksam. Die Beiträge mit der jeweiligen Konstanten sind abhängig vom Konzentrationsverhältnis zwischen den chemisch- und diffusions-kontrolliert reagierenden F- und F_{Na^-} -Zentren, welches sich im Laufe des Experiments verändert. Für die chemische Reaktionsgleichung 6.2 bedeutet dies, dass die Assoziationskonstante zeitabhängig wird und sich mit der Konzentration der M_{Na^-} -Zentren ändert: $k_{ass} \Rightarrow k_{ass}(t)$.

Gleichungssystem 6.3 lässt sich damit nicht mehr analytisch lösen. Um trotzdem brauchbare Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln, wurde zur Vereinfachung von Waites Ansatz für die Gleichgewichtseinstellung eine biexponentielle Abnahme der

FF_{Na} -Paare angenommen [51]. Für die Messgröße im Experiment in Abschnitt 5.2, die M_{Na} -Konzentration, bedeutet dies eine biexponentielle Abnahme nach Gleichung 5.1 in den Zonen A und ein biexponentielles Wachstum nach Formel 5.2, welche für die Analyse in den Bereichen B , C und D verwendet wird (Abbildung 5.5).

Für die Simulation in Abbildung 5.5 wird eine effektive Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{eff}}(t) = f(k_{\text{photo}}, k_{\text{ass}}(t))$ angesetzt. Diese zeitabhängige kinetische Konstante $k_{\text{eff}}(t)$ der Simulation wird mit einem schnellen (k_s) und einem langsamen Teil (k_l) einer biexponentiellen Anpassung mit den zugehörigen Amplituden A_s und A_l angenähert (Gleichungen 5.1 und 5.2).

Ansatz 3.2 für Reaktion 2: Umschalten von Hell- nach Dunkel-Reaktion

Bei der Lampenphotolyse von M_{Na} -Zentren (Abschnitt 5.2) ist zwischen der Dunkel-Reaktion ($k_{\text{photo}} = 0$) und der Hell-Reaktion ($k_{\text{photo}} > 0$) mehrfach umgeschaltet worden. Wegen der sehr unterschiedlichen Bedingungen für die Probenbestrahlung bei 380 nm und bei 600 nm wirken sich die kurzen Bestrahlungsphasen in den Dunkel-Phasen sehr unterschiedlich auf die $M_{\text{Na}}(t)$ -Entwicklung aus. So können die Umschaltprozesse bei 380 nm relativ einfach beschrieben werden (Abschnitt 6.2.3). Für Umschaltprozesse bei 600 nm eignet sich das folgende Modell, welches sich gut an Abbildung 6.4 veranschaulichen lässt: Die zeitliche Entwicklung $M_{\text{Na}}(t)$ bei reiner Hell- und „gemischter“ Dunkel-Reaktion verläuft sehr ähnlich mit nur leicht unterschiedlichen Parametern. Durch An- oder Abschalten der Bestrahlung wird instantan die Photolyse an- ($k_{\text{photo}} \neq 0$) oder abgeschaltet ($k_{\text{photo}} = 0$) und zwischen den beiden Einhüllenden der Hell- und Dunkel-Reaktion mehrfach hin und her gewechselt. Für die Simulation dieses Umschaltens wird zu den Einhüllenden jeweils eine einfach exponentielle Funktion addiert (einzelne Zonen in Abbildung 5.5 nach Gleichung 5.3). Aus den Kurvenanpassungen lassen sich die kinetischen Konstanten des Umschaltverhaltens von Hell- nach Dunkel-Reaktion (k_{hd}) und von Dunkel- nach Hell-Reaktion (k_{dh}) ermitteln. Auf eine biexponentielle Anpassung der Umschaltprozesse kann aufgrund der relativ kleinen Konzentrations- und Gleichgewichtsänderungen verzichtet werden.

Dieser Lösungsansatz ist aus der Temperatursprungmethode abgeleitet worden, für welche Manfred Eigen 1967 den Nobelpreis für Chemie erhielten. Begründung für die Preisvergabe (Originalzitat): „*For their studies of extremely fast chemical reactions, effected by disturbing the equilibrium by means of very short pulses of energy*“ [53] (also „Für ihre Untersuchungen von extrem schnellen chemischen Reaktionen, die durch Störung des Gleichgewichts durch sehr kurze Energieimpulse ausgelöst werden“).

Die Idee ist, dass sich eine chemische Reaktion in einem dynamischen Gleichgewicht befindet und dieses durch scharfe Variation eines Parameters, von dem das Gleichgewicht abhängt, gestört wird. Die Einstellung des neuen Gleichgewichts wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet [50, 54]. Die Gleichgewichtseinstellung folgt einem einfach exponentiellen Wachstum oder Zerfall [54]. Diese Methode wird für die Auswertung der Umschaltvorgänge der in Abbildung 5.5 im Abschnitt 5.2 gezeigten

Experimente zum dynamischen Gleichgewicht der M_{Na} -Zentren angewendet. Für die Anpassung des komplexen Kurvenverlaufes der M_{Na} -Konzentrationsänderung (Abbildung 5.5) werden die empirischen Ansätze 3.1 sowie 3.2 im Folgenden verwendet. Eine weitere Annahme, die auf experimentelle (nicht dokumentierte) Beobachtungen zurückgeführt wird, ist, dass alle M_{Na} -Zentren die in FF_{Na} -Paare umgewandelt werden auch zurück in M_{Na} -Zentren gewandelt werden und es keine andere Umwandlung von M_{Na} -Zentren und FF_{Na} -Paaren in andere Defekte des CaF_2 -Kristalls gibt (Anfangs- und Endzustände des Verlaufs stellen sich bei Wiederholung des Experimentes erneut ein).

6.2.2 Analyse der Bestrahlungsphasen (Hell-Phasen)

Zonen A_1 und A_2 (380 nm)

Für die Ermittlung der kinetischen Konstanten dient der empirische Ansatz 3.1 mit der obig eingeführten biexponentiellen Anpassung. Vor Beginn der ersten Bestrahlungsperiode der Zone A_1 in Abbildung 5.5 wurde durch ArF-Laserbestrahlung die Ausgangskonzentration der M_{Na} -Zentren $[M_{Na}]_0$ erzeugt. Diese Konzentration der M_{Na} -Zentren wird durch die Bestrahlung mit 380 nm-Licht abgebaut und ein neues, tiefer liegendes Gleichgewicht stellt sich ein (Abbildung 6.5).

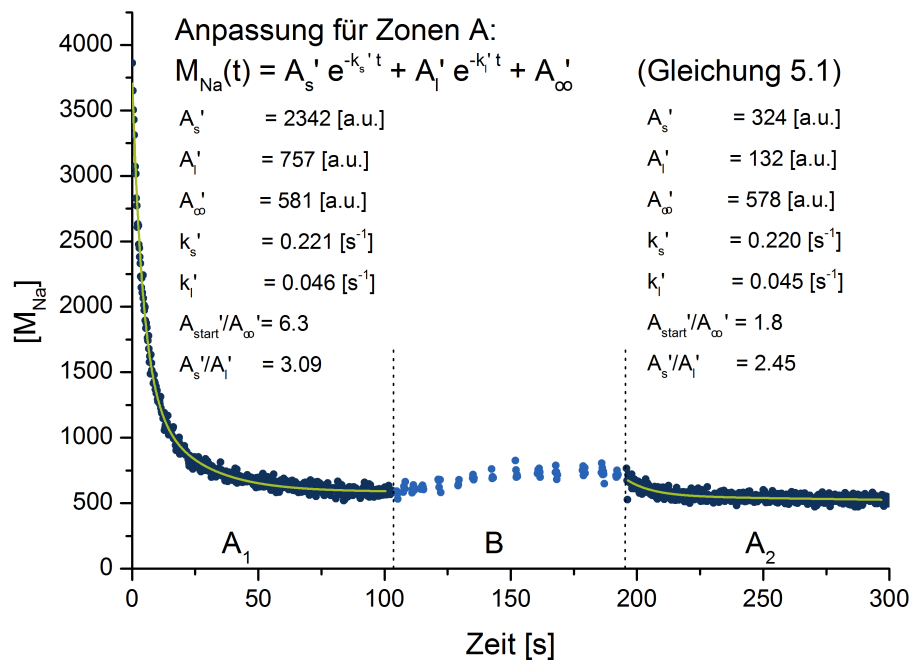


Abb. 6.5: M_{Na} -Fluoreszenzkinetik in den Zonen A_1 , A_2 und B aus (Abbildung 5.5), Simulationsformel für $M_{Na}(t)$ sowie alle in Abschnitt 5.2 und hier ermittelten Parameter.

Die in Abbildung 6.5 dargestellten Gleichgewichtseinstellungen wurden nach Gleichung 5.1 mit je einem biexponentiellen Zerfall angepasst. In Zone A_1 stellt sich eine M_{Na} -Konzentration entsprechend $\approx 16\%$ des Anfangswertes $[M_{Na}]_0$ ein. Die Photolyse dominiert hier gegenüber der Assoziation ($k_{photo} \gg k_{ass}$).

Ein Vergleich der beiden Emissionskurven in den Abschnitten A_1 und A_2 von Abbildung 6.5 mit den Parameter aus Tabelle 5.1 miteinander zeigt identische Werte für die Geschwindigkeitskonstanten k_s : $k_s(A_1) = 0,221 \text{ s}^{-1}$, $k_s(A_2) = 0,220 \text{ s}^{-1}$ und k_l : $k_l(A_1) = 0,046 \text{ s}^{-1}$, $k_l(A_2) = 0,045 \text{ s}^{-1}$ sowie für die Lage des Gleichgewichts A_∞ : $A_\infty(A_1) = 581 \text{ a.u.}$, $A_\infty(A_2) = 578 \text{ a.u.}$. Die Gesamtamplituden ($A_{\text{start}} = A_s + A_l + A_\infty$) in den Zonen A_1 und A_2 unterscheiden sich deutlich wegen der erheblich geringeren Anfangskonzentration von M_{Na} -Zentren in Zone A_2 .

Zonen C_1 bis C_5 (600 nm)

In den Zonen C_1 bis C_5 wird jeweils ein durchgehender Verlauf der 600 nm-Bestrahlung (Hell-Phase) unabhängig von der Beobachtung (Dunkel-Phase) angenommen. Die Simulation erfolgt nach dem empirischen Ansatz 3.1 mit einer biexponentiellen Wachstumsfunktion. Die Bestrahlungskurve wird an die Endwerte der Zonen C_1 bis C_5 in Abbildung 6.6 angepasst. Aus dem vorher eingestellten Gleichgewicht der Bestrahlung, mit 380 nm beginnend (Abbildung 6.5), erfolgt die erste Bestrahlung der Probe mit 600 nm in Zone C_1 . In den folgenden Zonen C_2 bis C_5 erfolgt die Anpassung in Abbildung 6.6 an die Einhüllende des Kurvenverlaufs nach Gleichung 5.2 mit den Parametern in Tabelle 5.2. Aus der Anpassung der Kurve mit Photolyse (blau in Abbildung 6.6) erhält man die Lage des resultierenden Gleichgewichts ($A_{\infty, \text{Photolyse}} = A_s + A_l + A_0 = 11010 \text{ a.u.}$ (Tabelle 5.2)).

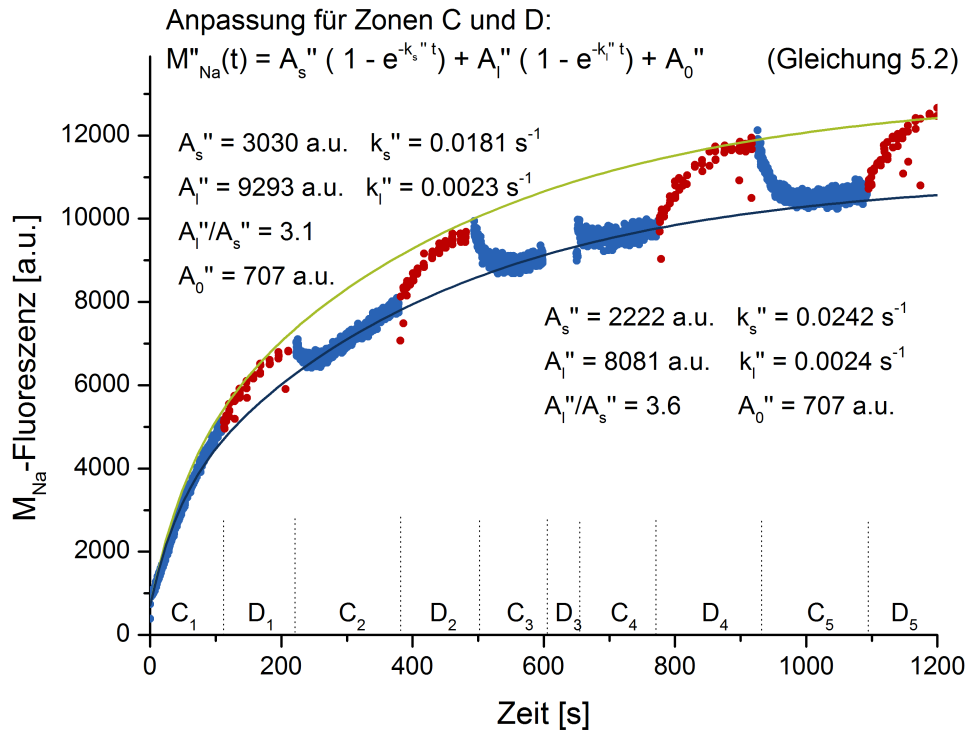


Abb. 6.6: Simulationskurven der beiden Einhüllenden im Bereich C_1 bis D_5 der Bestrahlung mit 600 nm (dunkelblau) und der 600 nm-Beobachtung (grün). Beide Simulationskurven entsprechen Gleichung 5.2 mit den angegebenen Parametern.

Die Verhältnisse der Amplituden der schnellen und langsamen Komponente für die

600 nm-Bestrahlung sind in Abbildung 6.6 gezeigt und ergeben sich zu $A_l''/A_s'' = 3,6$; d.h. für die dynamische Gleichgewichtseinstellung dominiert die langsame Komponente der biexponentiellen Funktion. Die Geschwindigkeitskonstante k_s'' ist 10-fach größer als der k_l'' -Wert der langsamen Komponente.

6.2.3 Analyse der Phasen mit Hell-/Dunkel-Umschaltung (Dunkel-Phasen)

Im Unterschied zu den physikalisch klar definierten Hell-Phasen mit der Probenbestrahlung bei 380 nm oder 600 nm sind die Dunkel-Phasen jeweils durch kurze Bestrahlungsphasen unterbrochen. Diese kurzen Hell-Phasen sind für die Ermittlung der aktuellen M_{Na} -Konzentration anhand ihrer Fluoreszenz erforderlich. Die Auswirkung der kurzen Hell-Phasen auf die M_{Na} -Entwicklung in der Dunkel-Phase sind bei der Bestrahlung bei 380 nm deutlich stärker als bei 600 nm. Daher wird zunächst auf die Dunkel-Phasen mit kurzzeitiger Bestrahlung bei 600 nm eingegangen.

Analyse für Bestrahlung nach Anregung bei 600 nm

Die Entwicklung der M_{Na} -Konzentration in der Dunkel-Phase lässt sich - analog zu der Entwicklung unter Bestrahlung bei 600 nm - mit einer Einhüllenden in Form einer biexponentiellen Funktion simulieren (Abbildung 6.6). Auch hier dominiert die langsame Komponente ($A_l''/A_s'' = 3,1$) und die Geschwindigkeitskonstante $k_s'' = 0,0181 \text{ s}^{-1}$ ist rund 8-fach größer als der k_l'' -Wert der langsamen Komponente.

Umschaltvorgänge in den Zonen D_1 bis D_5 , sowie Zonen C_2 bis C_5

In Abbildung 6.7 ist die Anpassung des Umschaltens zwischen den Gleichgewichtseinstellungskurven mittels einfach exponentieller Kurven gezeigt (rote Simulation in Abbildung 6.7: Umschalten von Hell- nach Dunkel-Phasen, hellblaue Simulation in Abbildung 6.7: Umschalten von Dunkel- nach Hell-Phasen). Im Unterschied zu den Experimenten von Eigen [50] befindet sich die untersuchte Reaktion vor und nach dem Umschalten noch nicht im Gleichgewicht. Allerdings sind die jeweiligen Gleichgewichtseinstellungen in den Dunkel-Phasen (hellgrüne Simulation in Abbildung 6.7) sowie den Hell-Phasen (dunkelblaue Simulation in Abbildung 6.7) viel langsamer als die Vorgänge beim Umschalten.

Die Anpassung erfolgt für alle Bereiche mit Gleichung 5.3 nach folgendem verallgemeinerten Prinzip:

1. Verwendung der Anpassungskurve ($M_{Na}''(t)$) für Bestrahlung oder Beobachtung mit 600 nm-Licht aus Ansatz 3.1 und Gleichung 5.2, in dem der Gleichgewichtszustand, der nach dem Umschalten erreicht wird, liegt,
2. Ermittlung der Amplitude aus $\Delta A = M_{Na,ji}''(t_{start}) - M_{Na,ij}''(t_{start})$ mit ij für den Gleichgewichtszustand, mit dem die Umschaltung beginnt, und ji für den

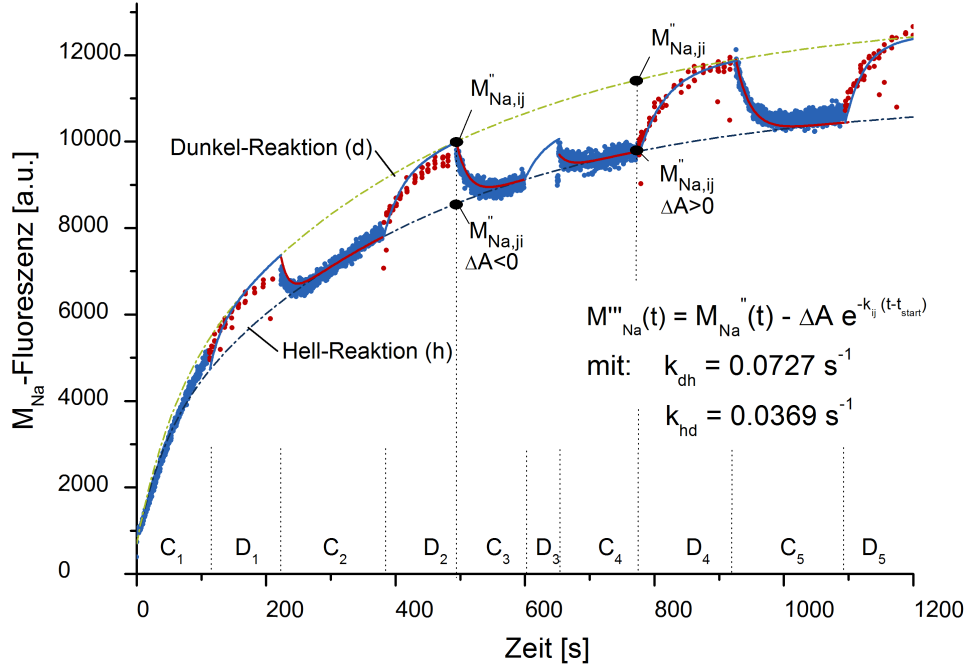


Abb. 6.7: Simulationskurven für das Umschalten von der Dunkel-Reaktion (d, grün gestrichelt) zur Hell-Reaktion (h, dunkelblau gestrichelt) nach Gleichung 5.3 mit k_{dh} (rote Anpassung) in den Bereichen C_2 bis C_5 . Anpassung für das Umschalten von der Hell-Reaktion zur Dunkel-Reaktion mit k_{hd} (hellblaue Anpassung) in den Bereichen D_1 bis D_5 . Ermittelte Amplituden ΔA in Tabelle 5.3, hier sind je ein Beispiel für $M''_{\text{Na},ji}$ und $M''_{\text{Na},ij}$ für Umschaltungen von Hell- nach Dunkel-Phasen sowie für Dunkel- nach Hell-Phasen mit gefüllten Kreisen veranschaulicht; $M'''_{\text{Na}}(t)$ entspricht Gleichung 5.2.

Gleichgewichtszustand, der nach dem Umschalten erreicht wird, und

3. abschnittsweise Ermittlung der kinetischen Konstante der exponentiellen Entwicklung.

Die Beträge der Amplituden ΔA nehmen mit zunehmender Zeit, d.h der Annäherung an die Gleichgewichtszustände der Hell- und Dunkel-Reaktion, zu. Die Amplituden ΔA ergeben sich aus der Differenz der Einhüllenden. Für die Anpassungen in den Teilen C ergibt sich aus der Berechnung eine negative Amplitude ΔA . In den Zonen C_2 bis C_5 mit dem Umschalten von der 600 nm-Beobachtung zur 600 nm-Bestrahlung wurde in allen Bereichen eine im Rahmen der Fehler vergleichbare Geschwindigkeitskonstante ermittelt, $k_{dh} = 0,064 \pm 0,014 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 5.3). Die Geschwindigkeitskonstante der Anpassung in den Zonen D_1 bis D_5 ist ebenfalls für alle Zonen annähernd gleich und beträgt $k_{hd} = 0,042 \pm 0,017 \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 5.3). Dieser Wert ist mindestens 1,5-fach größer als alle k_s' - und k_l' -Werte für die Kurvenanpassung an die Einhüllenden (Abbildung 6.6). Daher erscheint die Trennung des komplexen Kurvenverlaufs (Abbildungen 6.6 und 6.7) in zwei Einhüllende und zwei Umschaltprozesse als angemessen. Somit kann der gesamte komplexe Kurvenverlauf abschnittsweise sehr gut simuliert und mittels Parametern quantifiziert werden.

Zone B, Umschaltvorgang

Die Prozessbedingungen in der Dunkel-Phase mit kurzzeitiger Bestrahlung bei 380 nm (Abbildung 6.5) unterscheiden sich wesentlich von den vorangehend betrachteten Dunkel-Phasen mit Bestrahlungsintervallen bei 600 nm. Allerdings sollte die Geschwindigkeitskonstante $k_{hd} = 0,042\text{s}^{-1}$ von der Untersuchung bei 600 nm auch für das Experiment bei 380 nm gelten, da dieser k -Wert für die Reaktion nach Abschalten des Lichtes gilt. Anders als bei 600 nm ist dieser Wert aber kleiner als die k'_s - ($0,22\text{s}^{-1}$) und k'_l -Werte ($0,045\text{s}^{-1}$) der Reaktionen unter Bestrahlung bei 380 nm (Abbildung 6.5) und liegt recht nahe am k'_l -Wert. Eine einfache Separation der Hell-, Dunkel- und Umschaltprozesse ist daher nicht praktikabel.

In Abbildung 6.8 ist der Dunkel-Phasenabschnitt bei Beobachtung der M_{Na} -Zentren nach 380 nm-Anregung zu sehen. In den kurzen Phasen mit 380 nm-Bestrahlung findet Photolyse von M_{Na} -Zentren und Assoziation von F- und F_{Na} -Zentren statt (nachfolgend vereinfacht „Photolyse“ genannt). In den längeren Phasen ohne Bestrahlung gibt es nur Assoziation. Eine Ermittlung der Photolyse- und Assoziations-Geschwindigkeitskonstanten (k_{photo} , k_{ass}) erfolgte hier nicht abschnittsweise dem tatsächlichen Bestrahlungsregime folgend, sondern vereinfacht jeweils über den gesamten Zeitraum mit oder ohne Bestrahlung. Dafür wurden die Zeitintervalle der einzelnen Phasen addiert (zeitliche Summe aller Photolyse- und Assoziationsabschnitte: Photolyse: 10,7 s, Assoziation 82,0 s) und über diese jeweiligen Zeiträume eine zusammenhängende Assoziation (rot in Abbildung 6.8, mit Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung 6.26) sowie „Photolyse“ (hellblau in Abbildung 6.8, k'_s aus Tabelle 5.1) angenommen. Die Verwendung von k'_s bei der „Photolyse“ ist aufgrund der größeren und somit dominierenden Amplitude ($A'_s = 2342\text{ a.u.}$) gegenüber der Amplitude der kleinen Geschwindigkeitskonstante k'_l von $A'_l = 757\text{ a.u.}$ in der Zone A_1 als gute Näherung angenommen. Diese Annahme wird im Abschnitt 6.2.4 zur Ermittlung der kinetischen Konstanten der Photolyse und Assoziation begründet.

Für die Phase ohne Bestrahlung in Zone B sollte gemäß Ansatz 3.1 eine biexponentielle Wachstumsfunktion nach Gleichung 5.2 gelten. Sie wird hier mit einem einfach exponentiellen Wachstum mit $k = 0,031\text{s}^{-1}$ angenähert und diese Näherung in Abschnitt 6.2.4 physikalisch hergeleitet. Diese Wachstumsfunktion ist in Abbildung 6.8 rot dargestellt und hat die gleiche Gesamtamplitude wie der Startwert des biexponentiellen Zerfalls in Phase A_1 ($A'_l + A'_s = 3099\text{ a.u.}$) ausgehend von der Gleichgewichtslage am Ende ($A_\infty = 581\text{ a.u.}$). Nach 82 s Dunkel-Phase schließt sich in Abbildung 6.8 für 10,7 s die Phase mit 380 nm-Bestrahlung an (blau). Für deren Simulation wurde ebenfalls ein einfach exponentieller Zerfall gewählt (Tabelle 6.3) mit $k_{photo,380} = 0,15\text{s}^{-1}$.

Das Aneinanderreihen der beiden Phasen zeigt, dass unter der Vereinfachung eines einfach exponentiellen Zerfalls annähernd das Endniveau von $A'_0 + A'_l = 719\text{ a.u.}$ (aus Tabelle 5.2) der Zone B erreicht wird. Das mittels Simulation erreichte Endniveau ergibt sich zu 692 a.u. (Vergleich der Messergebnisse und den Endwert der

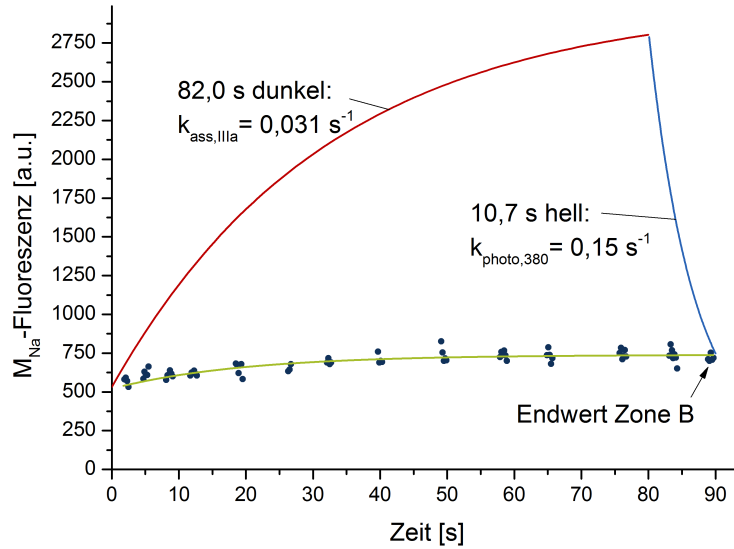


Abb. 6.8: Ausschnitt der Zone B aus Abbildung 5.5, Grün: Anpassung nach Gleichung 5.2 mit Parametern aus Tabelle 5.2, Rot: hypothetisch durchgängige Assoziation nach Gleichung 5.2 (Ermittlung der kinetischen Konstanten der Assoziation in Abschnitt 6.2.4), Hellblau: hypothetisch durchgängige „Photolyse“ nach Gleichung 5.1 mit einfach exponentiellem Abfall und Parametern nach Tabelle 5.1 (schneller Anteil), dunkelblaue Punkte: Messdaten. Die Werte $k_{ass,IIIa}$ sowie $k_{photo,380}$ sind kinetische Reaktionskonstanten und werden in Abschnitt 6.2.4 ermittelt.

Simulation in Abbildung 6.8).

6.2.4 Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten der Photolyse und Assoziation

In den beiden vorangegangenen Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 ist mit Hilfe des empirischen Ansatzes 3 nach Waite und Eigen die komplette Messung aus Abbildung 5.5 abschnittsweise simuliert worden. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch keine Kinetikkonstanten zur Reaktionsgleichung 6.2 sondern effektive Geschwindigkeitskonstanten einfacher exponentieller sowie biexponentieller Zerfalls- und Wachstumskurven, aus denen die kinetischen Konstanten k_{photo} und $k_{ass}(t)$ im Folgenden wellenlängenabhängig ermittelt werden.

Mit dem vereinfachten Ansatz nach Waite, den biexponentiellen Zerfalls- und Wachstumskurven (Gleichungen 5.1 und 5.2), lässt sich auch ein alternatives kinetisches Gleichungssystem aufstellen:

$$\begin{aligned} \frac{d[M_{\text{Na}}](t)}{dt} = & -k_{\text{photo}} \cdot [M_{\text{Na}}](t) + k_{\text{ass,chem}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t), \\ & + k_{\text{ass,diff}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t) \end{aligned} \quad (6.7)$$

$$\frac{d[FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t)}{dt} = +k_{\text{photo,chem}} \cdot [M_{\text{Na}}](t) - k_{\text{ass,chem}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t) \quad (6.8)$$

$$\text{und} \quad (6.9)$$

$$\frac{d[FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t)}{dt} = +k_{\text{photo,diff}} \cdot [M_{\text{Na}}](t) - k_{\text{ass,diff}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t) \quad (6.10)$$

mit

$$k_{\text{photo}} = k_{\text{photo,chem}} + k_{\text{photo,diff}}. \quad (6.11)$$

$[FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t)$ sowie $[FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t)$ entsprechen den zeitlichen Konzentrationsverläufen der chemisch- und diffusionsbasiert assoziierenden FF_{Na} -Paare mit den kinetischen Konstanten $k_{\text{ass,chem}}$ und $k_{\text{ass,diff}}$. Die Werte $k_{\text{photo,chem}}$ sowie $k_{\text{photo,diff}}$ sind die kinetischen Konstanten der Photolyse von M_{Na} -Zentren in FF_{Na} -Paare unterschiedlicher Eigenschaften (chemisch oder diffusions-basiert), während k_{photo} der gesamten Photolyse der M_{Na} -Zentren entspricht. Zur Ermittlung der kinetischen Konstanten der Photolyse und Assoziation wird die zeitliche Änderung der M_{Na} -Zentren des Gleichungssystems 6.7-6.11 mit der zeitlichen Ableitung der empirischen Reaktionsgleichungen (Gleichungen 5.1 und 5.2) gleich gesetzt. Die Ableitung des biexponentiellen Zerfalls (Gleichung 5.1) ist in Gleichung 6.12 zu sehen.

$$\frac{d[M_{\text{Na}}]}{dt} = -A_s' \cdot k_s' \cdot e^{-k_s' \cdot t} - A_l' \cdot k_l' \cdot e^{-k_l' \cdot t} \quad (6.12)$$

Die Ableitung des biexponentiellen Wachstums (Gleichung 5.2) zeigt Gleichung 6.13.

$$\frac{d[M_{\text{Na}}]}{dt} = A_s'' \cdot k_s'' \cdot e^{-k_s'' \cdot t} + A_l'' \cdot k_l'' \cdot e^{-k_l'' \cdot t} \quad (6.13)$$

Die genannten Konstanten in Gleichung 6.12 und 6.13 entsprechen denen in Abschnitt 5.2, Tabellen 5.1 und 5.2.

Mit oben genannten Gleichungen (6.7-6.13) werden im Folgenden die kinetischen Konstanten der Photolyse ($k_{\text{photo,380}}$, $k_{\text{photo,600}}$) sowie die zwei Konstanten der Assoziation ($k_{\text{ass,chem}}$, $k_{\text{ass,diff}}$) ermittelt.

Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation

In Abschnitt 6.2.3 wurde die Einhüllende der Dunkel-Phasen im Bereich der 600 nm-Bestrahlung ermittelt und als zeitliche Entwicklung der M_{Na} -Konzentration für $k_{\text{photo}} = 0$ angenommen. Setzt man Gleichung 6.7 mit Gleichung 6.13 unter Verwendung von

$$[FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t) = [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem},0} \cdot e^{-k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot t}$$

sowie

$$[FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t) = [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff},0} \cdot e^{-k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot t}$$

gleich, ergibt sich

$$\begin{aligned} k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem},0} \cdot e^{-k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot t} + k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff},0} \cdot e^{-k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot t} \\ = A_s'' \cdot k_s'' \cdot e^{-k_s'' \cdot t} + A_l'' \cdot k_l'' \cdot e^{-k_l'' \cdot t}. \end{aligned} \quad (6.14)$$

Vorausgesetzt alle FF_{Na} -Paare bzw. alle F- und F_{Na} -Zentren assoziieren bzw. diffundieren unabhängig voneinander und des Weiteren angenommen, dass die chemisch kontrollierte Assoziation ($k_{\text{ass},\text{chem}}$) der schnellen Reaktion (k_s'') und die diffusionskontrollierte Assoziation ($k_{\text{ass},\text{diff}}$) der langsamen Reaktion (k_l'') entspricht, dann können die Konstanten der Assoziation mit den bisherigen effektiven Konstanten direkt verglichen werden (Tabelle 6.2).

Tab. 6.2: Geschwindigkeitskonstanten und FF_{Na} -Paar-Konzentrationen der Assoziation bestimmt mit Gleichung 6.14 sowie den Werten aus Tabelle 5.2 für D_1 - D_5 (Dunkel-Reaktion im Bereich des 600 nm-Lichtes)

	Konstante	Simulationsparameter
$k_{\text{ass},\text{chem}}$	k_s''	$0,018 \text{ s}^{-1}$
$[FF_{\text{Na}}]_{\text{chem},0}$	A_s''	3030 a.u.
$k_{\text{ass},\text{diff}}$	k_l''	$0,0023 \text{ s}^{-1}$
$[FF_{\text{Na}}]_{\text{diff},0}$	A_l''	9293 a.u.

Die hier aus dem Bereich der 600 nm-Dunkel-Phasen ermittelten kinetischen Konstanten sind Materialeigenschaften des CaF_2 -Kristalls. Sie sollten für die gesamte Simulation gelten, näherungsweise auch für die Experimente mit 380 nm-Licht. Eine eventuelle Abweichung kann in der größeren Überschussenergie nach der Photo-dissoziation des M_{Na} -Zentrums zu FF_{Na} -Paaren liegen, wird aber für die weiteren Betrachtungen vernachlässigt.

Photolyse mit 380 nm-Licht

Die Ermittlung von $k_{\text{photo},380}$ erfolgt hier mittels Gleichsetzen der Gleichungen 6.7 und 6.12 (Gleichung 6.15).

$$\begin{aligned} -k_{\text{photo}} \cdot [M_{\text{Na}}](t) + k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t) + k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t) \\ = -A_s' \cdot k_s' \cdot e^{-k_s' \cdot t} - A_l' \cdot k_l' \cdot e^{-k_l' \cdot t} \end{aligned} \quad (6.15)$$

Es wird angenommen, dass es vor Beginn der Bestrahlung in der Zone A_1 keine FF_{Na} -Paare gibt, da diese experimentell bedingt genügend Zeit hatten, sich zu M_{Na} -Zentren zusammenzuschließen. Somit ist zu Beginn der Zone A_1 die Konzentration der freien FF_{Na} -Paare $[FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}(t=0) = [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}(t=0) = 0$. Die Abnahme der M_{Na} -Zentren entspricht einer Reaktion erster Ordnung und wird mit

$$[M_{\text{Na}}](t) = [M_{\text{Na}}]_0 \cdot e^{-k_{\text{photo}} \cdot t}$$

angesetzt. Für den Zeitpunkt $t = 0$ vereinfacht sich Gleichung 6.15 zu:

$$-k_{\text{photo}} \cdot [M_{\text{Na}}]_0 = -A'_s \cdot k'_s - A'_l \cdot k'_l. \quad (6.16)$$

Mit den Werten $A'_s = 2342 \text{ a.u.}$, $k'_s = 0,221 \text{ s}^{-1}$, $A'_l = 757 \text{ a.u.}$ und $k'_l = 0,0046 \text{ s}^{-1}$ aus Tabelle 5.1 erhält man $A'_s \cdot k'_s = 520 \text{ s}^{-1} \cdot \text{a.u.}$ und $A'_l \cdot k'_l = 35 \text{ s}^{-1} \cdot \text{a.u.}$. Mit der Anfangskonzentration der M_{Na} -Zentren zu Beginn der Zone A_1 ergeben sich die Werte in Tabelle 6.3.

Tab. 6.3: Geschwindigkeitskonstante und M_{Na} -Anfangskonzentration bei 380 nm der Photolyse bestimmt mit Gleichung 6.16 sowie den Werten aus Tabelle 5.1 für Zone A_1

	Simulationsparameter
$k_{\text{photo},380}$	$0,15 \text{ s}^{-1}$
$[M_{\text{Na}}]_{0,380}$	3680 a.u.

Photolyse mit 600 nm-Licht

Die kinetischen Konstanten der Photolyse des 600 nm-Lichtes sowie der zugehörigen M_{Na} -Zentrenkonzentration $[M_{\text{Na}}]_0$ lassen sich mittels Gleichungen 6.7 sowie 6.13 jeweils für die Hell- und Dunkel-Reaktion ermitteln. Gleichung 6.7 mit den Konstanten der Hell- und Dunkel-Reaktion wird mit den Gleichungen 6.17 und 6.18 beschrieben.

$$\begin{aligned} \frac{d[M_{\text{Na}}]^h(t)}{dt} = & -k_{\text{photo},600} \cdot [M_{\text{Na}}]^h(t) + k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}^h(t) \\ & + k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}^h(t) \end{aligned} \quad (6.17)$$

$$\frac{d[M_{\text{Na}}]^d(t)}{dt} = +k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}^d(t) + k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}^d(t) \quad (6.18)$$

Durch Differenzbildung von Gleichungen 6.18 und 6.17 erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d[M_{\text{Na}}]^d(t)}{dt} - \frac{d[M_{\text{Na}}]^h(t)}{dt} = & k_{\text{photo},600} \cdot [M_{\text{Na}}]^h(t) \\ & + k_{\text{ass},\text{chem}} \cdot \left([FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}^d(t) - [FF_{\text{Na}}]_{\text{chem}}^h(t) \right) \\ & + k_{\text{ass},\text{diff}} \cdot \left([FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}^d(t) - [FF_{\text{Na}}]_{\text{diff}}^h(t) \right). \end{aligned} \quad (6.19)$$

Analog dazu kann die Differenz der Ableitungen der biexponentiellen Wachstumsfunktion (Gleichung 5.2 bzw. deren Ableitung in Gleichung 6.13) für die Hell- und

Dunkel-Reaktion gebildet werden (Gleichung 6.20):

$$\begin{aligned} \frac{d[M_{\text{Na}}]^d(t)}{dt} - \frac{d[M_{\text{Na}}]^h(t)}{dt} = \\ + A_s^{\text{d}} \cdot k_s^{\text{d}} \cdot e^{-k_s^{\text{d}} \cdot t} + A_l^{\text{d}} \cdot k_l^{\text{d}} \cdot e^{-k_l^{\text{d}} \cdot t} \\ - A_s^{\text{h}} \cdot k_s^{\text{h}} \cdot e^{-k_s^{\text{h}} \cdot t} - A_l^{\text{h}} \cdot k_l^{\text{h}} \cdot e^{-k_l^{\text{h}} \cdot t}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Nimmt man an, dass das Differenzverhältnis von diffusions- und chemisch-basierten FF_{Na} -Paaren konstant ist:

$$\frac{[FF_{\text{Na}}]_{diff}^d(t) - [FF_{\text{Na}}]_{diff}^h(t)}{[FF_{\text{Na}}]_{chem}^d(t) - [FF_{\text{Na}}]_{chem}^h(t)} = \text{konst.} = \frac{a}{b}, \quad (6.21)$$

vereinfacht sich die Gleichung der Ableitungsdifferenz (Gleichungen 6.20 und 6.19) umgestellt nach $k_{photo,600}$ zu:

$$\begin{aligned} k_{photo,600}(t) = \frac{A_s^{\text{d}} \cdot k_s^{\text{d}} \cdot e^{-k_s^{\text{d}} \cdot t} + A_l^{\text{d}} \cdot k_l^{\text{d}} \cdot e^{-k_l^{\text{d}} \cdot t}}{[M_{\text{Na}}]^h(t)} \\ - \frac{A_s^{\text{h}} \cdot k_s^{\text{h}} \cdot e^{-k_s^{\text{h}} \cdot t} + A_l^{\text{h}} \cdot k_l^{\text{h}} \cdot e^{-k_l^{\text{h}} \cdot t}}{[M_{\text{Na}}]^h(t)} \\ - \frac{\frac{b}{a+b} \cdot k_{ass,chem} + \frac{a}{a+b} \cdot k_{ass,diff}}{[M_{\text{Na}}]^h(t)} \cdot ([FF_{\text{Na}}](t)^d - [FF_{\text{Na}}](t)^h). \end{aligned} \quad (6.22)$$

$[M_{\text{Na}}]^h(t)$ erhält man aus der Hell-Reaktion, also der zeitlichen M_{Na} -Zentren-Entwicklung unter Bestrahlung mit 600 nm-Licht nach Gleichung 5.2. Die zeitliche Entwicklung der FF_{Na} -Zentren lässt sich ableiten zu $[FF_{\text{Na}}](t)^d = [M_{\text{Na}}]_{\infty}^d - [M_{\text{Na}}]^d(t)$ und $[FF_{\text{Na}}](t)^h = [M_{\text{Na}}]_{\infty}^h - [M_{\text{Na}}]^h(t)$. Die für die Berechnung relevanten Konstanten entnimmt man den Tabellen 5.2 und 6.2. Die Photolysekonstante ($k_{photo,600}$) zur Zeit t ist in Abbildung 6.9 für die verschiedenen angenommenen Verhältnisse ($\frac{a}{b}$), dem Verhältnis der Differenzen von diffusions- zu chemisch-basierten FF_{Na} -Paaren, dargestellt (Gleichung 6.21).

Abbildung 6.9 zeigt, dass unabhängig vom gewählten Konzentrationsverhältnis der FF_{Na} -Paare erst für Zeiten > 250 s die aus den Simulationsdaten (Abschnitt 5.2) berechnete kinetische Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht annähernd konstant bleibt. Dass erst ab Zeiten über 250 s ein annähernd konstantes $k_{photo,600}$ ermittelt wurde, liegt einerseits an der Annahme, dass das Differenzverhältnis von diffusions- und chemisch-basierten FF_{Na} -Paaren über den gesamten Bereich als konstant betrachtet wurde (Gleichung 6.21). Diese Annahme ist jedoch streng genommen nur im Gleichgewichtsfall gültig, also für lange Zeiten. Andererseits kommt es anfangs zu größeren Abweichungen zwischen Simulation und Messdaten verglichen mit größeren Zeiten (Vergleiche Abbildung 6.6). Besonders ausgeprägt ist der Unterschied zwischen Simulation und Messdaten im Bereich < 100 s, was unter anderem an der fehlenden Kenntnis der genauen Startparameter der Anpassung liegt.

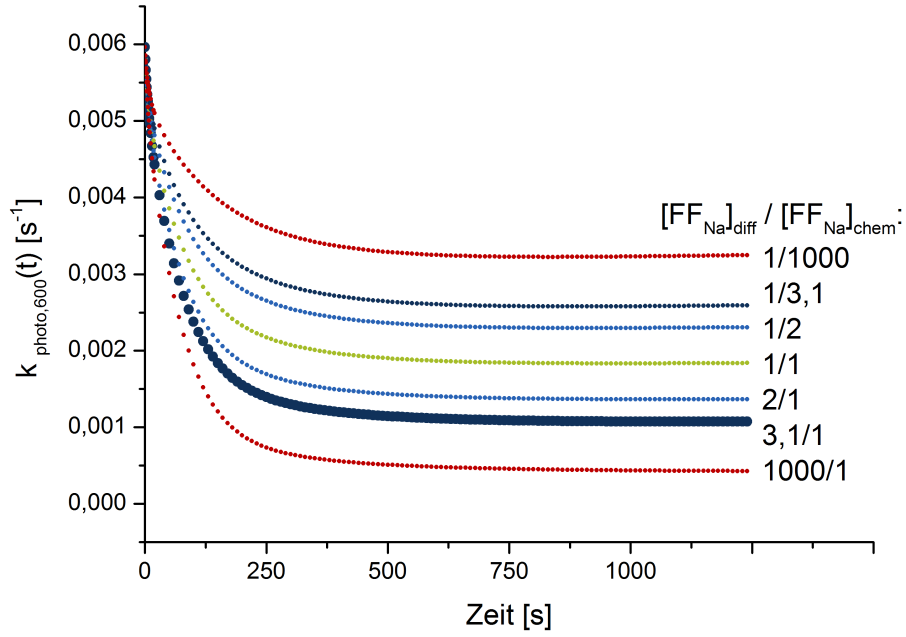


Abb. 6.9: Berechnung von $k_{photo,600}$ nach Gleichung 6.22 für verschiedene Differenzverhältnisse von diffusions- und chemisch-basierten FF_{Na} -Paaren (Gleichung 6.21). Fett: für $k_{photo,380}$ ausgewähltes Verhältnis $a/b = A_l''/A_s'' = 3,1$ (aus Tabelle 5.2).

Da alle berechneten Kurven für große Zeiten bei der Bestimmung von $k_{photo,600}$ konstant sind, wird als Zahlenwert für $k_{photo,600}$ der Wert dieses Gleichgewichts verwendet. Welches Verhältnis der FF_{Na} -Paare mit unterschiedlichen Eigenschaften sich einstellt, ist nicht bekannt. Lediglich das Verhältnis der Konzentrationen für $t = 0$ kann aus Tabelle 5.2 zu $[FF_{Na}]_{diff}(t)/[FF_{Na}]_{chem}(t) = A_l''/A_s'' = 3,1$ ermittelt werden. Ändert sich dieses Verhältnis nicht, so ergibt sich die kinetische Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht zu $k_{photo,600} = 0,0011 \text{ s}^{-1}$. Aus den beiden Extremfällen, dass eine Art der FF_{Na} -Paare für große Zeiten nicht signifikant vorhanden ist ($[FF_{Na}] = a/b = 1/1000$, $[FF_{Na}] = a/b = 1000/1$), lässt sich ein Bereich bestimmen, in dem die kinetische Konstante $k_{photo,600}$ liegt:

$$k_{photo,600} = 0,0011_{-0,0007}^{+0,0021} \text{ s}^{-1}. \quad (6.23)$$

6.2.5 Einordnung der Geschwindigkeitskonstanten

Allgemeine Anmerkungen zur Probenpräparation

Aus dem Transmissionsspektrum der CaF_2 -Probe (grüne Kurve in Abbildung 5.4) kann mit der resultierenden Amplitude ($\Delta T = 2\%$) des Verlustes bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ nach Formel 6.1 und einem angenommenen Absorptionsquerschnitt $\sigma_{M_{Na}} \leq 10^{-15} \text{ cm}^2$ die erzeugte Anzahl an M_{Na} -Zentren abgeschätzt werden. Diese entspricht der Anfangskonzentration der M_{Na} -Zentren in Zone A_1 sowie annähernd der Endkonzentration in Zone D_5 ($[M_{Na}]_{\infty}^d$) und ändert sich während der kinetischen Experimente in Abschnitt 5.2. Die abgeschätzte Anzahl an M_{Na} -Zentren beträgt bei einer Probendicke von 15 mm $N_{M_{Na}} \approx 1,6 \cdot 10^{13} \text{ M}_{Na}$ -Zentren. Im Vergleich zur Anzahl

an CaF_2 -Einheiten von $N_{\text{CaF}_2} = 6,5 \cdot 10^{21}$ im Bestrahlungsvolumen ($2 \cdot 5 \cdot 15 \text{ mm}^3$) - berechnet aus den Atommassen ($m_F = 3,15 \cdot 10^{-23} \text{ g}$, $m_{Ca} = 6,655 \cdot 10^{-23} \text{ g}$) und der Dichte des CaF_2 -Kristalls ($\rho = 3,18 \text{ g/cm}^3$) - ergibt sich eine relative Defektkonzentration von $\approx 10^{-9}$ im Untersuchungsvolumen. Diese Defektkonzentration gewährleistet, dass einerseits eine ausreichend hohe Anzahl an Defekten für die Messungen zur Verfügung steht und zum anderen der Kalziumfluoridkristall so wenig wie möglich von den Defekten beeinflusst wird.

Einordnung der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Photolyse und Assoziation

In Tabelle 6.4 sind die ermittelten Photolyse- und Assoziationsgeschwindigkeitskonstanten der M_{Na} -Zentrenumwandlung nach Reaktionsgleichung 6.2 aufgelistet.

Tab. 6.4: *Ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die M_{Na} -Zentrenumwandlung durch Photolyse mit 380 nm- und 600 nm-Licht sowie für die Assoziation der FF_{Na} -Paare mit Methoden- und Quellenangabe.*

	Wert [s^{-1}]	Methode	Quelle
$k_{ass,chem}$	0,018	Anpassung	Tabelle 6.2
$k_{ass,diff}$	0,0023	Anpassung	Tabelle 6.2
$k_{photo,380}$	0,15	Berechnung	Gleichung 6.16
$k_{photo,600}$	$0,0011^{+0,0021}_{-0,0007}$	Berechnung	Gleichung 6.23

Diese kinetischen Konstanten beschreiben zum einen die Photolyse 1. Ordnung von M_{Na} -Zentren in F- und F_{Na} -Zentren für 380 nm- und 600 nm-Licht ($k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$), zum anderen die Assoziation 2. Ordnung von F- und F_{Na} -Zentren zu M_{Na} -Zentren nach dem empirischen Ansatz 3 aus Abschnitt 6.2.1. Zur Bestimmung der kinetischen Assoziationskonstanten wurden die Messdaten in Abbildung 5.5 mit einem Ansatz nach Waite und weiteren Annahmen analysiert (Abschnitt 6.2.4).

Eine Abschätzung, ob die ermittelten kinetischen Konstanten stimmig sind, erfolgt einerseits durch Einführung weiterer Vereinfachungen, andererseits werden die simulierten Konstanten des Umschaltens zwischen Hell- und Dunkel-Reaktion nach der Temperatursprungmethode von Manfred Eigen et al. verwendet. Alle hier abgeschätzten Konstanten werden dann mit den in Abschnitt 6.2.4 ermittelten Werten in Abbildung 6.10 am Ende dieses Abschnitts zusammen dargestellt.

Abschätzung I, $k_{photo,600,I}$:

Eine Abschätzung der kinetischen Photolysekonstante mit 600 nm-Licht ($k_{photo,600,I}$) erfolgt durch eine Vereinfachung auf eine reversible Reaktion 1. Ordnung und wird aus dem stationären Wert der Hell-Phasen ($[M_{Na}]_{\infty}^h = 11010 \text{ a.u.}$), der Dunkel-Phasen ($[M_{Na}]_{\infty}^d = 13101 \text{ a.u.}$), sowie der dominierenden kinetischen Assoziations-

konstanten ($k_{ass,diff}$, größere Amplitude) ermittelt und ergibt sich zu

$$k_{photo,600,I} \approx \frac{[M_{Na}]_{\infty}^h}{[M_{Na}]_{\infty}^d} \cdot k_{ass,diff} = 0,0020 \text{ s}^{-1}. \quad (6.24)$$

Die hier abgeschätzte Photolysekonstante ($k_{photo,600,I}$) liegt im Bereich der in Abschnitt 6.2.4 berechneten kinetischen Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht gemäß Gleichung 6.23: $0,0004 \text{ s}^{-1} \leq k_{photo,600} \leq 0,0032 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 6.10).

Abschätzung II, $k_{photo,380,II}$:

In der Zone A_1 (Abbildung 6.5, Tabelle 5.1) ist ein dominierender schneller Abfall (A'_s , k'_s) bei der Bestrahlung mit 380 nm-Licht zu beobachten. Die um einen Faktor ≈ 5 kleinere kinetische Konstante k'_l mit der um einen Faktor ≈ 3 geringeren Amplitude A'_l kann vernachlässigt werden. Die große Geschwindigkeitskonstante k'_s entspricht dann der kinetischen Konstante der Photolyse mit 380 nm-Licht:

$$k_{photo,380,II} \approx k'_s = 0,22 \text{ s}^{-1}. \quad (6.25)$$

Abschätzung III, $k_{ass,IIIa}$, $k_{ass,IIIb}$:

Wie bei Abschätzung I wird eine reversible Reaktion 1. Ordnung angenommen. In der Zone A_1 wird aus der resultierenden Gleichgewichtslage, der Anfangskonzentration an M_{Na} -Zentren (Tabelle 5.1) sowie den beiden kinetischen Konstanten der Photolyse mit 380 nm-Licht ($k_{photo,380}$, $k_{photo,380,II}$) die kinetische Konstante der Assoziation abgeschätzt ($k_{ass,IIIa}$, $k_{ass,IIIb}$, Gleichungen 6.27, 6.26). Da hier die Reaktion auf eine reversible Reaktion 1. Ordnung vereinfacht wurde, kann, anders als bei dem nach Waite gewählten Ansatz, lediglich eine kinetische Konstante der Assoziation $k_{ass,III}$ statt des Wertepaares $k_{ass,chem}$ und $k_{ass,diff}$ ermittelt werden.

$$k_{ass,IIIa} \approx \frac{A'_{\infty}}{[M_{Na}]_0} \cdot k_{photo,380} = 0,024 \text{ s}^{-1} \quad (6.26)$$

$$k_{ass,IIIb} \approx \frac{A'_{\infty}}{[M_{Na}]_0} \cdot k_{photo,380,II} = 0,035 \text{ s}^{-1} \quad (6.27)$$

Abschätzung IV, $k_{ass,IV}$:

Der Umschaltvorgang in Abbildung 6.7 von der Einhüllenden der Hell-Phasen zur Einhüllenden der Dunkel-Phasen in allen Zonen D entspricht einer nahezu ungestörten Dunkel-Reaktion, ähnlich der Ermittlung der kinetischen Konstanten der Assoziation ($k_{ass,chem}$, $k_{ass,diff}$) im Abschnitt 6.2.4. Bei der Ermittlung der kinetischen Konstante k_{hd} wurde eine Reaktion 1. Ordnung angenommen und man erhält somit abschnittsweise eine kinetische Konstante (Tabelle 5.3). Die abgeschätzte Konstante $k_{ass,IV}$ ergibt sich zu

$$k_{ass,IV} \approx k_{hd} = 0,042 \pm 0,017 \text{ s}^{-1}. \quad (6.28)$$

Abschätzung V, $k_{photo,600,V}$:

Da bei der Ermittlung der kinetischen Konstanten der Umschaltvorgänge eine Reaktion 1. Ordnung angenommen wurde, kann die kinetische Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht aus der Differenz der beiden ermittelten Konstanten k_{dh} und k_{hd} abgeschätzt werden [49].

$$k_{photo,600,V} \approx k_{dh} - k_{hd} = 0,022 \text{ s}^{-1} \quad (6.29)$$

Die statistischen Fehler der beiden Konstanten k_{dh} und k_{hd} (Tabelle 5.3) addieren sich bei der Fehlerfortpflanzung ($\Delta k_{photo,600,V} = \pm 0,031 \text{ s}^{-1}$). Da der Zahlenwert kleiner als der angegebene Fehler ist ($k_{photo,600,V} < \Delta k_{photo,600,V}$), kann rechnerisch $k_{photo,600,V}$ negativ werden. Negative kinetische Konstanten sind physikalisch nicht sinnvoll und somit wird ein Wertebereich für $k_{photo,600,V}$ angegeben zu:

$$0 \leq k_{photo,600,V} \leq 0,053 \text{ s}^{-1}. \quad (6.30)$$

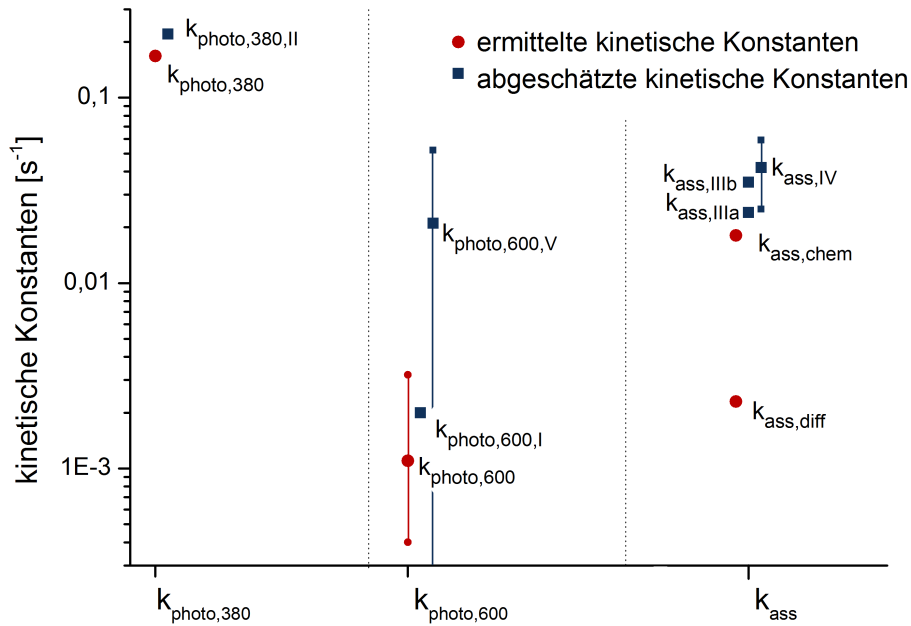


Abb. 6.10: Übersicht aller ermittelten und abgeschätzten kinetischen Konstanten der Photolyse und Assoziation von M_{Na} -Zentren mit der Angabe von Vertrauensbereichen (wenn vorhanden). Rot: Ermittlung erfolgte aus dem biexponentiellen kinetischen Verhalten in Abschnitt 6.2.4 Blau: Abschätzung erfolgte unter Verwendung von Vereinfachungen oder Vernachlässigungen; die abgeschätzten Werte dienen der Einordnung der ermittelten und für die Auswertung berücksichtigten roten Werte.

Vergleich und Einordnung der ermittelten und abgeschätzten kinetischen Konstanten der M_{Na} -Photolyse und FF_{Na} -Assoziation

Für die Photolyse mit 380 nm-Licht wurde je eine kinetische Konstante ermittelt ($k_{photo,380} = 0,15 \text{ s}^{-1}$) und abgeschätzt ($k_{photo,380,II} = 0,22 \text{ s}^{-1}$) (Abbildung 6.10). Der Unterschied zwischen den beiden Konstanten ist relativ gering und die ermit-

telte kinetische Konstante der Photolyse mit 380 nm-Licht ($k_{photo,380}$) wurde mit der Abschätzung ($k_{photo,380,II}$) bestätigt.

Für die ermittelte kinetische Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht $k_{photo,600}$ konnte ein Wertebereich ermittelt werden ($0 \leq k_{photo,600} \leq 0,032 \text{ s}^{-1}$). Abschätzung I liefert unter Annahme einer vollständig reversiblen Reaktion 1. Ordnung eine kinetische Konstante innerhalb des ermittelten Bereiches ($k_{photo,600,I} = 0,0020 \text{ s}^{-1}$) und bestätigt den ermittelten Wert für die Photolyse mit 600 nm-Licht. Mit der kinetischen Konstante $k_{photo,600,I}$ kann jedoch nur bedingt Rückschluss auf die wahre Größe von $k_{photo,600}$ gezogen werden, da die Annahme der reversiblen Reaktion 1. Ordnung nicht den realen experimentellen Gegebenheiten nach Gleichung 6.2 entspricht. Eine weitere Überprüfung von $k_{photo,600}$ erfolgte mit den ermittelten Konstanten aus den Umschaltvorgängen. Hier kann, aufgrund des sehr großen Fehlerbereiches (Vergleiche Tabelle 5.3, sowie Gleichung 6.29) und der Annahme einer Reaktion 1. Ordnung keine zuverlässige Aussage getroffen werden. Mit $k_{photo,600,I}$ kann jedoch der ermittelte Wert für $k_{photo,600}$ bestätigt werden.

Die bimolekulare Assoziation wurde mit einem Ansatz von Waite, dem betrachten von FF_{Na} -Paaren sowie der Vereinfachung auf zwei kinetische Konstanten 1. Ordnung genähert ($k_{ass,chem} = 0,018 \text{ s}^{-1}$, $k_{ass,diff} = 0,0023 \text{ s}^{-1}$). Für die Abschätzungen IIIa, IIIb sowie IV wurde die biexponentielle Kinetik auf eine Reaktion 1. Ordnung vereinfacht, so dass jeweils nur eine kinetische Konstante der Assoziation abgeschätzt wurde. Diese kinetischen Konstanten ($k_{ass,IIIa} = 0,024 \text{ s}^{-1}$, $k_{ass,IIIb} = 0,035 \text{ s}^{-1}$) wurden aus der Lage des Gleichgewichts im Bereich des 380 nm-Lichtes ermittelt. Die abgeschätzte kinetische Konstante $k_{ass,IV} = 0,042 \pm 0,017 \text{ s}^{-1}$ wurde aus der kinetischen Konstante des Umschaltvorgangs von der Hell- zur Dunkel-Reaktion ermittelt. Alle abgeschätzten Konstanten der Assoziation weichen maximal um einen Faktor 2,3 von der ermittelten chemisch basierten Konstante der Assoziation ($k_{ass,chem}$) ab. Eine solche Abweichung liegt mit den verwendeten Vereinfachungen im Rahmen der zu erwartenden Toleranz.

Die kinetischen Konstanten aus den Abschätzungen I-V bestätigen somit die ermittelten kinetischen Konstanten der Photolyse ($k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$) und der Assoziation ($k_{ass,chem}$, $k_{ass,diff}$).

Weiterhin lässt sich aus der Betrachtung des gesamten Kurvenverlaufs des Experiments (Abbildung 5.5), der Lage der Gleichgewichtskonzentrationen und den Zeiten, nach denen diese erreicht werden, kontrollieren, ob die ermittelten Konstanten ein geschlossenes Bild ergeben. Für diese Betrachtung wurden die kinetischen Konstanten aus Tabelle 6.4 sowie Anfangs- und Gleichgewichtskonzentrationen aus den Tabellen 5.1 und 5.2 verwendet.

Beobachtung: $[M_{\text{Na}}]_{\infty,380}^h < [M_{\text{Na}}]_{\infty,600}^h$

Die Lage des Gleichgewichts im Bereich des 380 nm-Lichtes entspricht $\approx 16\%$ der M_{Na} -Konzentration vor der ersten Bestrahlung. Im Bereich der 600 nm-Bestrahlung

liegt das Gleichgewicht bei $\approx 84\%$ der M_{Na} -Zentrenkonzentration vor der 380 nm-Bestrahlung.

Erwartung: Die kinetische Konstante der Photolyse mit 380 nm-Licht muss deutlich größer sein als die mit 600 nm-Licht.

Ergebnis: $k_{photo,380} \approx 100 \cdot k_{photo,600}$; für die ermittelten Konstanten ist dies erfüllt.

Beobachtung: $[M_{Na}]_{\infty,380}^h \approx 0,16 \cdot [M_{Na}]_{0,380}$

Erwartung: Die kinetische Konstante der Photolyse sollte bei der großen Abweichung der Gleichgewichtskonzentrationen mit und ohne Bestrahlung mittels 380 nm-Licht über die kinetischen Konstanten der Assoziation dominieren.

Ergebnis: $k_{photo,380} \approx 10 \cdot k_{ass,chem} \approx 100 \cdot k_{ass,diff}$; Für beide ermittelten Konstanten der Assoziation ist dies erfüllt.

Beobachtung: $[M_{Na}]_{\infty,600}^h \approx 0,84 \cdot [M_{Na}]_{\infty,600}^d$

Erwartung: Die kinetische Konstante der Photolyse sollte bei der kleinen Abweichung zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen mit und ohne Bestrahlung mittels 600 nm-Licht kleiner oder im Bereich der kinetischen Konstante der Assoziation sein.

Ergebnis: $k_{photo,600} \approx 0,1 \cdot k_{ass,chem} \approx k_{ass,diff}$; Für die dominierende der beiden Konstanten der Assoziation ($k_{ass,diff}$) wurde diese Erwartung bestätigt. Für die nicht dominierende Konstante der Assoziation $k_{ass,chem}$ beträgt die Abweichung eine Größenordnung. Es wird davon ausgegangen, dass die Erwartung im Wesentlichen für die dominierende der beiden Konstanten zutrifft, der Konstanten der Assoziation, die den FF_{Na} -Paaren mit der höheren Anfangskonzentration zugeordnet wird. Somit wurde die oben genannte Erwartung für die dominierende diffusionskontrollierte Assoziation bestätigt.

Beobachtung: Die Gleichgewichtseinstellung für 380 nm-Licht ist viel schneller als für 600 nm-Licht.

Erwartung: Die kinetischen Konstanten der Photolyse für die Experimente mit 380 nm-Licht sollten viel größer sein als die kinetischen Konstanten der Photolyse für die Experimente mit 600 nm-Licht.

Ergebnis: $k_{photo,380} \approx 100 \cdot k_{photo,600}$; die hier gefundenen Photolysekonstanten bestätigen diese Erwartung.

Beobachtung: Der Verlauf der Messdaten und Simulation (Einhüllende der Hell- und Dunkel-Reaktion) im Bereich der 600 nm-Bestrahlung und -Beobachtung unterscheiden sich in ihrem kinetischen Verhalten nicht wesentlich (Tabelle 5.2).

Erwartung: Die kinetische Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht und die Konstanten der Assoziation sollten sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden.

Ergebnis: $k_{photo,600} \approx k_{ass,diff} \approx 0,1 \cdot k_{ass,chem}$; Für die dominierende der kinetischen Konstanten der Assoziation (größere Amplitude von $k_{ass,diff}$, Tabelle 6.2) ist die

Erwartung erfüllt. Es wird auch hier davon ausgegangen, dass die Erwartung im Wesentlichen für die dominierende der beiden kinetischen Konstanten der Assoziation gilt, da die FF_{Na} -Paare mit diffusionskontrollierten Reaktionseigenschaften in höherer Konzentration vorliegen. Somit wurde die oben genannte Erwartung bestätigt.

Die ermittelten kinetischen Konstanten (Tabelle 6.4) können im wesentlichen mit den oben gezeigten Abschätzungen nachvollzogen werden (Abbildung 6.10). Die eingeführten Vereinfachungen lassen eine Spezifizierung aller Konstanten der M_{Na} -Photolyse und FF_{Na} -Assoziation zu. Für die kinetische Konstante der Photolyse mit 600 nm-Licht ($k_{photo,600}$) konnte ein Bereich angegeben werden. Für alle anderen Konstanten ($k_{photo,380}$, $k_{ass,chem}$, $k_{ass,diff}$) konnten die absoluten Größen bestimmt werden. Weiterhin spiegeln die ermittelten Konstanten den Verlauf der Messdaten und die daraus resultierenden Erwartungen an die kinetischen Konstanten wieder (Abbildung 5.5).

6.2.6 Energieniveau- und Kinetikschema

Das hier vorgestellte erweiterte Modell zum Reaktionsverhalten von M_{Na} -Zentren (Abbildung 6.11) beruht maßgeblich auf den in Abschnitt 6.2.4 ermittelten kinetischen Konstanten der Photolyse ($k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$) und der Assoziation ($k_{ass,chem}$, $k_{ass,diff}$) und erweitert das Modell des M_{Na} -Zentrums von Mühlig et al. [26]. Es zeigt auf der rechten Seite die Energieniveaus sowie die möglichen Übergänge des M_{Na} -Zentrums. Die linke Seite stellt die Situation der FF_{Na} -Paare dar. Von rechts nach links im Modell erfolgt die Dissoziation von M_{Na} -Zentren zu FF_{Na} -Paaren. Dem entgegen läuft die Assoziation von FF_{Na} -Paaren zu M_{Na} -Zentren.

Die optische Anregung erfolgt aus dem Grundzustand des M_{Na} -Zentrums S_0 in die angeregten Zustände S_1 (Anregung mit 600 nm-Licht) und S_i (Anregung mit 380 nm-Licht). Die Relaxation aus dem Niveau S_1 erfolgt unter anderem durch Fluoreszenz von 740 nm-Licht. Diese Fluoreszenz ist die Messgröße für die Bestimmung der M_{Na} -Zentrenkonzentration in Abschnitt 5.2. Weiterhin gibt es die strahlungslose Relaxation $k_{1,rel}$ in den Grundzustand S_0 . Strahlungslose Relaxation $k_{i,rel}$ gibt es auch aus dem angeregten Zustand S_i in den darunter liegenden Zustand S_1 . Diese Übergänge sind bekannt und werden in der Literatur ausführlich diskutiert [20, 26, 32].

Die Erweiterung der bekannten Modelle liegt hier in der Dissoziation ($k_{diss}^{\#}$, $k_{diss}^{\#\#}$) aus den angeregten Zuständen des M_{Na} -Zentrums (S_1 , S_i). Die dissoziierten FF_{Na} -Paare weisen eine Überschussenergie auf (mittels $(FF_{Na})^{\#}$ sowie $(FF_{Na})^{\#\#}$ gekennzeichnet). Diese Überschussenergie wird durch strahlungslose Relaxation ($k_{rel}^{\#}$, $k_{rel}^{\#\#}$) abgegeben. Danach befinden sich die FF_{Na} -Paare in ihrem Grundzustand, aus dem die Assoziation in M_{Na} -Zentren ($k_{ass,chem}$, $k_{ass,diff}$) erfolgen kann. Die Lage des Grundzustandes der FF_{Na} -Paare entspricht der von Letz et al. [30] berechneten Bindungsenergie des M_{Na} -Zentrums von 0,85 eV.

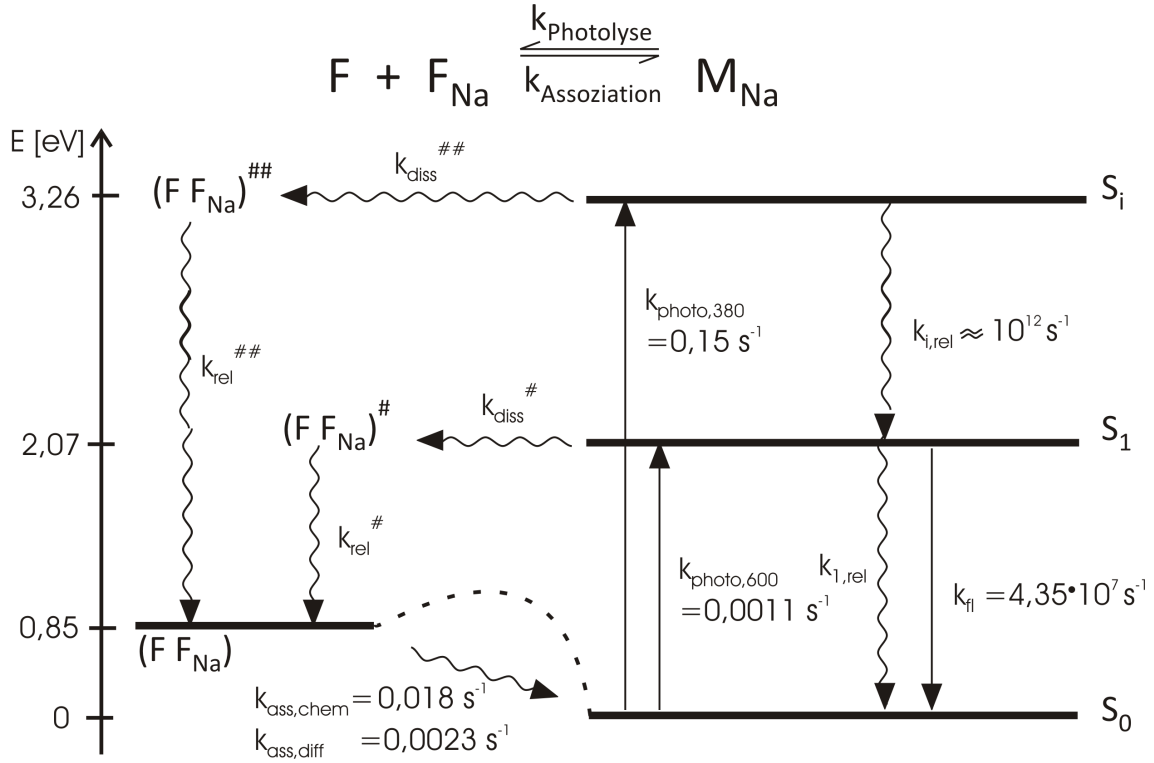


Abb. 6.11: Energieniveauschema des M_{Na} -Zentrums zur Photodissoziation des M_{Na} -Zentrums in F - und F_{Na} -Zentrenpaare (von rechts nach links) sowie der Rückreaktion (von links nach rechts).

S_0 , S_1 , S_i : elektronische Singulett-niveaus des M_{Na} -Zentrums; FF_{Na} : Grundzustand der FF_{Na} -Paare; $k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$: optische Anregung; $k_{1,rel}$, $k_{i,rel}$: strahlungslose Relaxation; k_{fl} : Fluoreszenz des M_{Na} -Zentrums bei 740 nm; $(FF_{Na})^{\#}$, $(FF_{Na})^{\#\#}$: Dissoziationsprodukte des M_{Na} -Zentrums mit Überschussenergie; $k_{ass,chem}$, $k_{ass,diff}$: chemisch- und diffusions-basierte Assoziation der FF_{Na} -Paare zu M_{Na} -Zentren, $k_{diss}^{\#}$, $k_{diss}^{\#\#}$: Dissoziationskonstanten der optisch angeregten M_{Na} -Zentren, $k_{rel}^{\#}$, $k_{rel}^{\#\#}$: Relaxation der FF_{Na} -Paare in den Grundzustand (FF_{Na}), mit: $k_{diss}^{\#}$, $k_{diss}^{\#\#}$, $k_{rel}^{\#}$, $k_{rel}^{\#\#}$ \gg $k_{photo,600}$, $k_{photo,380}$; gestrichelte Linie: Energiebarriere für die Assoziation der FF_{Na} -Paare zu M_{Na} -Zentren.

Die Assoziation der FF_{Na} -Paare zu M_{Na} -Zentren verläuft sehr langsam, obwohl der Grundzustand der FF_{Na} -Paare energetisch über dem der M_{Na} -Zentren liegt. Es wird angenommen, dass für die Assoziation eine Energiebarriere (gestrichelt in Abbildung 6.11 dargestellt) überwunden werden muss.

In Abschnitt 6.2.4 wurden die kinetischen Konstanten der Photoaktivierung und der Assoziation ermittelt. Die kinetischen Konstanten der Photoaktivierung ($k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$) sind dabei keine Materialgrößen des CaF_2 , sondern abhängig von Apparatgrößen und es ergeben sich für verschiedene Experimente andere Zahlenwerte. Im Wesentlichen ergeben sich Abhängigkeiten für die kinetische Konstante der Photolyse vom Wechselwirkungsquerschnitt $\sigma(\lambda)$ sowie der eingestrahlten Leistung $P(\lambda)$. Die kinetischen Konstanten der Photolyse ergeben sich somit funktionell zu $k_{photo,600}$, $k_{photo,380} = f(\sigma(\lambda), P(\lambda))$, wobei der Wechselwirkungsquerschnitt unbekannt ist. Die absoluten Zahlen für $k_{photo,380}$ und $k_{photo,600}$ konnten in Abschnitt 6.2.4 bestimmt werden und ergeben sich zu $k_{photo,380} = 0,15 \text{ s}^{-1}$ und $k_{photo,600} =$

$0,0011\text{ s}^{-1}$. Die ermittelten Konstanten der Assoziation $k_{ass,chem}$ und $k_{ass,diff}$ sind Materialkonstanten des CaF_2 -Kristalls und unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur) allgemein gültig.

Die kinetischen Konstanten der Dissoziation ($k_{diss}^{\#}, k_{diss}^{\#\#}$) sowie die der Relaxation der FF_{Na} -Paare ($k_{rel}^{\#}, k_{rel}^{\#\#}$) lassen sich abschätzen. Die beiden kinetischen Konstanten $k_{diss}^{\#}$ und $k_{diss}^{\#\#}$ sollen die gleiche Größenordnung aufweisen wie die für die Relaxation ($k_{diss}^{\#} \approx k_{fl} \approx 10^7\text{ s}^{-1}$, $k_{diss}^{\#\#} \approx k_{i,rel} \approx 10^{12}\text{ s}^{-1}$). Wären die Dissoziationskonstanten deutlich größer, würde man keine M_{Na} -Fluoreszenz sehen, da dann fast alle angeregten M_{Na} -Zentren aus den Zuständen S_1 und S_i dissoziieren würden. Im umgekehrten Fall, bei deutlich kleineren Konstanten der Dissoziation, würde man keine messbare Abnahme der M_{Na} -Zentrenkonzentration feststellen können, da alle M_{Na} -Zentren ohne Dissoziation in den Grundzustand relaxieren würden. Die Relaxation der FF_{Na} -Paare in den Grundzustand ist ebenfalls schnell gegenüber der Assoziation, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (der langsamste Teil einer Folgereaktion) die Assoziation der FF_{Na} -Paare über die Energiebarriere (gestrichelt in Abbildung 6.11) zu M_{Na} -Zentren ist.

Das hier vorgestellte Modell der M_{Na} -Zentren im CaF_2 -Kristall ist als Erweiterung des bestehenden Modells von Mühlig et al. zu betrachten und wird im Kapitel 7 zusammenfassend dargestellt (Abbildung 7.1).

Eingangs des Abschnitts 6.2 (Seite 35) wurde eine Änderung der M_{Na} -Zentrenkonzentration während der Aufnahme des Fluoreszenzanregungsspektrums in Abbildung 5.4 festgestellt. Diese Änderung während der Bestrahlung mit 380 nm- und 600 nm-Licht wurde daraufhin analysiert und in Abschnitt 6.2.4 bezüglich ihrer kinetischen Konstanten quantifiziert. Mit den kinetischen Konstanten lässt sich nun abschätzen, in welchen Zeiträumen signifikante Änderungen an der M_{Na} -Konzentration während der Bestrahlung entstehen und in wie weit diese dann bei der Durchführung des Experiments berücksichtigt werden müssen. Die gewonnenen Ergebnisse beziehen sich auf die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Messapparatur.

Als signifikante Änderung der M_{Na} -Konzentration wird eine Abnahme um 10 % angenommen, eine Abnahme bei der die Änderung der M_{Na} -Bandenform nicht mehr vernachlässigt werden kann. Für die Photolyse mit 380 nm-Licht wird dies nach $\approx 1\text{ s}$ erreicht, für 600 nm-Licht nach $\approx 95\text{ s}$. Für die Aufnahme von Fluoreszenzanregungsspektren und die Änderung des Spektrums während der Aufnahme bedeutet dies, dass der Einfluss von 600 nm-Strahlung vernachlässigbar ist. Die Änderung des Spektrums bei Bestrahlung mit 380 nm-Licht erfolgt 2 Größenordnungen schneller und muss berücksichtigt werden. Dies kann zum einen durch eine Verringerung der Anregungsleistung geschehen (z.B. Verringerung der Spaltbreite im Anregungsmo-
nochromator) oder durch Erhöhen der Scangeschwindigkeit. In beiden Fällen würde sich die eingestrahlte Dosis in die 380 nm-Bande während einer Spektrenaufnahme verringern und es kommt somit zu einer verminderten Photodissoziation durch Anregung des M_{Na} -Zentrums. Die Verringerung der eingestrahlten Leistung bezie-

hungsweise die Erhöhung der Scangeschwindigkeit muss dabei so gewählt werden, dass für die gesamte Analyse bei 380 nm die M_{Na} -Zentrenkonzentration um maximal 10 % abnimmt. Wird die Anregungsleistung verringert, ist eine erneute Bestimmung der Photolysekonstanten sowie eine anschließende Abschätzung des Einflusses während der Spektrenaufnahme notwendig.

6.3 Kinetische fs-Laser-Spektroskopie an Kalziumkolloiden

Die Absorptionsstruktur der langzeitbestrahlten CaF_2 -Probe in Abbildung 5.6 (Abschnitt 5.3) hat ihr Maximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 570$ nm mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda = 130$ nm (FWHM). Dieses Maximum deckt in seiner spektralen Lage und Breite den Bereich der langwelligen Absorptionsbande des M_{Na} -Zentrums ab ($\lambda = 600$ nm, $\Delta\lambda \approx 80$ nm, siehe Abschnitte 6.1 und 6.2 sowie [26, 32]). Die gemessene Absorptionsstruktur (Abbildung 5.6) ist jedoch breiter als die des M_{Na} -Zentrums, so dass mindestens eine weitere Absorptionsbande zur gesamten Struktur beiträgt. Im oben genannten Spektralbereich liegt die Absorptionsbande metallischer Kalziumkolloide [31], die für die langzeitbestrahlte Probe in Frage kommen. Der Bestrahlungskanal der Probe wurde hinsichtlich dieser beiden Defekte untersucht (Abschnitt 5.3).

Kalziumkolloide

Für experimentelle Untersuchungen an Kalziumkolloiden werden sowohl deren spektrale als auch kinetische Eigenschaften der plasmonischen Oszillation ausgenutzt. Wie im Abschnitt 3.1 beschrieben wurde, kommt es im Bestrahlungskanal einer CaF_2 -Probe nach optischer Absorption zu einer Verarmung an Fluoratomen. Rekombinieren die zurückgebliebenen Elektronen der Fluorionen (F-Zentrum) mit den Ca^{2+} -Ionen, entstehen neutrale Kalziumatome, welche mit zunehmender Anzahl ein neutrales Kalziumkolloid bilden. Die metallischen Eigenschaften der Kalziumkolloide und ihre Größe bestimmen ihre optischen Eigenschaften aufgrund der resonanten Anregung freier Elektronen (Plasmaoszillationen). Eine Berechnung erfolgt mittels der Mie-Theorie für Absorption und Streuung [23] und wurde für sphärische Kalziumkolloide mit Durchmessern im nm-Bereich von S. Rix [31] durchgeführt. Die Berechnungen von Rix zur Absorption und Streuung ergeben für Sphärendurchmesser im Bereich von 1 bis 100 nm Resonanzmaxima im Bereich von 500 nm bis 620 nm. Diese liegen also im Spektralbereich der breiten Absorptionsstruktur von Abbildung 5.6(a).

Um Kalziumkolloide experimentell zu untersuchen, werden hier die Oszillationen der freien Elektronen genutzt. Plasmonen geben ihre Energie über Elektron-Phonon-Wechselwirkung an den CaF_2 -Kristall ab. Diese Elektron-Phonon-Wechselwirkung ist abhängig vom Kalziumkolloid und seiner Umgebung und benötigt in Festkörpern

Zeiten im Bereich von ps [44]. Als Anhaltspunkt diente die Messung von Plasmonenlebensdauern von metallischen Nanopartikeln auf einem Glassubstrat durch Logunov et al. [44] 1997.

In Abbildung 5.7 ist die transiente Transmission der CaF_2 -Probe für drei ausgewählte Wellenlängen zu sehen. Für den Wellenlängenbereich 471 nm bis 590 nm konnten solche transienten Transmissionsänderungen nachgewiesen werden. Deren integriertes und normiertes Signal ist in Abbildung 6.12 dargestellt (Ausschnitt aus Abbildung 5.9) und mit einer Gaußschen Glockenkurve angepasst. Der Korrelationskoeffizient der Glockenkurvenanpassung mit dem Maximum bei 530 nm und einer Halbwertsbreite von 60 nm beträgt 0,84. Weiterhin werden die zugehörigen exponentiellen Abklingzeiten τ der Plasmonen in Abbildung 6.12 gezeigt.

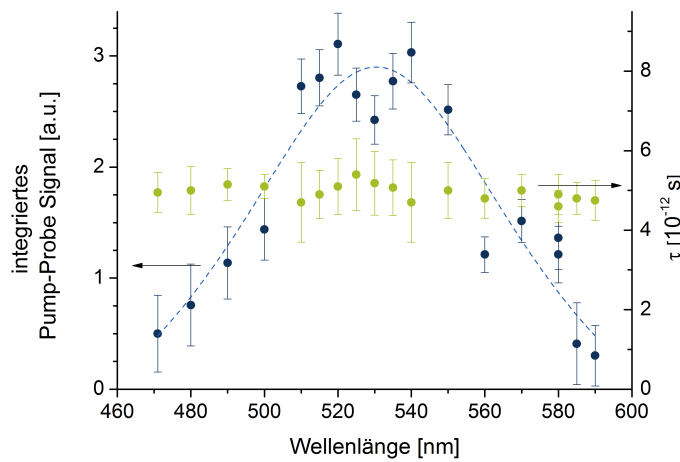


Abb. 6.12: Integriertes und normiertes Pump-Probe-Signal (dunkelblau), deren Anpassung mit einer Gaußschen Glockenfunktion (hellblau), sowie die Abklingzeiten τ des angeregten Zustandes der Kalziumkolloide (grün).

Für alle Anregungswellenlängen der Pump-Probe-Messungen in Abbildung 6.12 betragen die einfach exponentiellen Abklingzeiten von $\tau = (4,95 \pm 0,30) \cdot 10^{-12}$ s. Dieses zeitliche Verhalten ist mit den Ergebnissen von Logunov et al. [44] an Goldnanostrukturen mit $\tau = (2,5 - 5) \cdot 10^{-12}$ s vereinbar. Grundsätzlich kommt auch die Absorption der M-Zentren von CaF_2 für die Bande bei 520 nm in Betracht. Jedoch liegt die Lebensdauer der angeregten M-Zentren im ns-Bereich und sie wurden daher als Absorber mit transientem Verhalten im ps-Bereich für die fs-Pump-Probe-Untersuchungen ausgeschlossen.

M_{Na} -Zentren

Die Untersuchung der Probe hinsichtlich vorhandener M_{Na} -Zentren wurde mittels laserinduzierter Fluoreszenz durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 5.3 dargestellt. Anhand der Emissionswellenlänge von 740 nm und der Fluoreszenzlebensdauer von 22 ns (in Abbildung 5.8 für die Anregungswellenlänge von 565 nm gezeigt) lässt sich das M_{Na} -Zentrum identifizieren. Um die Anregungsbande zu erhalten, wurde bei gleichbleibender Detektion die Anregungswellenlänge variiert und das Detek-

tionssignal auf die Eingangspulsenergie normiert (Abbildung 6.13, Ausschnitt aus Abbildung 5.9).

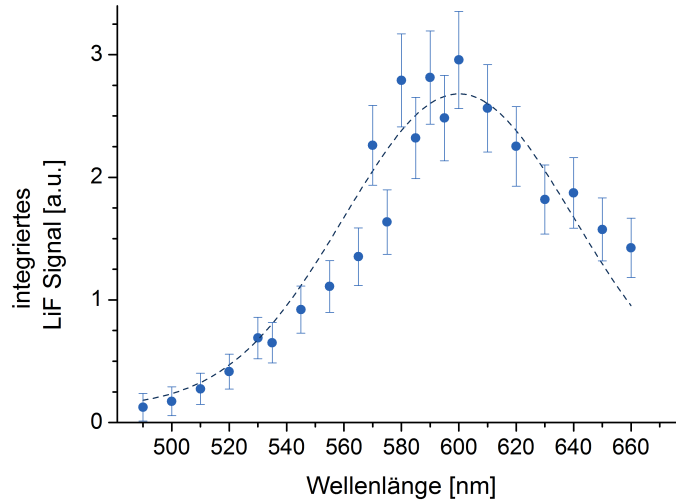


Abb. 6.13: Zeitlich integriertes und auf die Laserpulsenergie normiertes laserinduziertes Fluoreszenzsignal (hellblau) als Funktion der Wellenlänge und Anpassung mit einer Gaußschen Glockenkurve (dunkelblau).

Die Anpassung der wellenlängenabhängigen Messdaten erfolgte wie bei den Pump-Probe-Experimenten mit einer Gaußschen Glockenkurve. Mit ihrem Maximum bei der Wellenlänge von 600 nm und der Breite von 80 nm (FWHM) beträgt der Korrelationskoeffizient der Anpassung 0,91.

Einordnung der beiden Resultate

Die Anpassungen der Kurven der resultierenden Banden der Kalziumkolloide und der M_{Na} -Zentren liegen im Spektralbereich der breiten Absorptionsstruktur in Abbildung 5.6(a) mit ihrem Maximum bei einer Wellenlänge von 570 nm. In Abbildung 6.14 sind beide Messungen mit den ermittelten Banden im Vergleich zur Spektrometermessung dargestellt (Ausschnitt aus Abbildung 5.9).

Die beiden mittels fs-Pump-Probe-Spektroskopie und laserinduzierter Fluoreszenz (LiF) gefundenen Anregungsbanden (Maxima bei 530 nm und 600 nm) ergeben nach ihrer Addition eine gemeinsame Absorptionsstruktur mit einem Maximum bei einer Wellenlänge von 570 nm und einer Breite von 130 nm (FWHM). Diese ermittelte Absorptionsstruktur stimmt sehr gut mit den Spektrometermessungen an gleicher Stelle der CaF_2 -Probe überein. Mit beiden Absorptionsbanden kann die gesamte Absorptionsstruktur im Bereich 450 nm bis 700 nm sehr gut beschrieben werden (Abbildung 6.14).

Seit der von Lindner et al. [14] postulierten Existenz von Kalziumkolloiden und den spektroskopischen Messungen an langzeitbestrahltem CaF_2 von Cramer et al. [40] sowie den Berechnungen der Kalziumkolloidspektren von Rix [31] erfolgten experimentelle Untersuchungen an Kalziumkolloiden in CaF_2 -Kristallen mit einfachen spektroskopischen Transmissionsmessungen. Gestützt wurde die These der Entste-

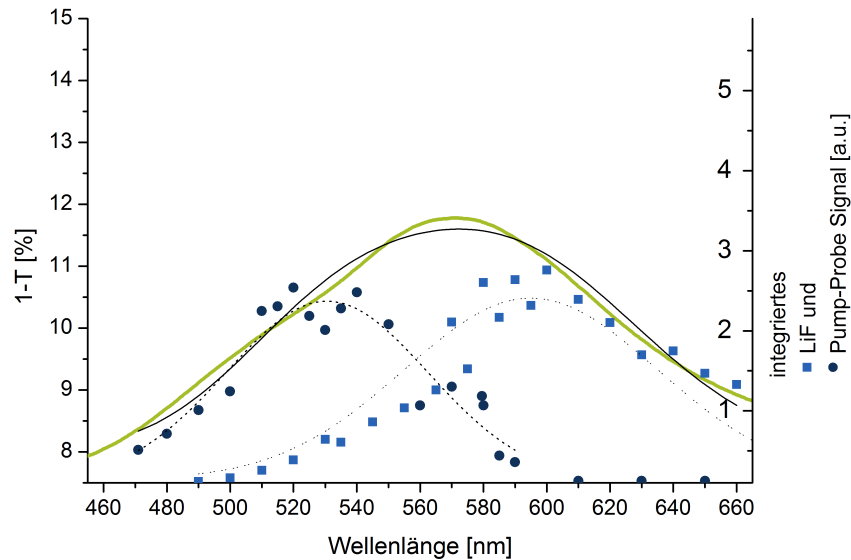


Abb. 6.14: Analyse der Absorptionsstruktur (grün) eines CaF_2 ArF-Laserfensters, mit fs Pump-Probe-Spektroskopie (dunkelblau) und laserinduzierter Fluoreszenz (LiF) von M_{Na} -Zentren (hellblau). Die Addition der beiden gefundenen Absorptionsbanden (schwarz gepunktet: Pump-Probe, schwarz gestrichen: LiF) resultieren in einer gemeinsamen Absorptionsstruktur (schwarze Linie).

hung von Kalziumkolloiden nach Langzeitbestrahlung mittels UV-Lasern durch die Entstehung einer kurzwelligen Absorptionsbande ($< 200 \text{ nm}$), welche auch von Rix rechnerisch vorausgesagt und experimentell unterlegt wurde [31]. Die hier gezeigten kinetischen Studien an den metallischen Kalziumkolloiden ergeben eine Lebensdauer des angeregten Zustandes im Bereich von $4,95 \text{ ps}$ [22] und bestätigen die Erwartungen welche sich aus den Untersuchungen von Logunov et al. [44] ergeben. Erste nicht-optische Experimente an laserlichterzeugten Kalziumkolloiden, die deren Existenz belegen sollen, wurden von Rix et al. [29] gezeigt und sind zeitgleich mit den Arbeiten der kinetischen Studien an Kalziumkolloiden [22] im Jahre 2011 erschienen. Die von Rix et al. vorgestellten Experimente wurden mit einem AFM (*atomic force microscope*) an *in-vacuo* gespaltenen CaF_2 -Kristallen durchgeführt und zeigten sphärische Strukturen mit Durchmessern im zuvor von Rix berechneten $20 - 30 \text{ nm}$ Bereich [29].

Alle Studien und Messungen mit optischen Methoden, Transmissionsmessungen und Messungen der ps-Kinetik, sowie die Messung mit einem AFM sind im Einklang mit der von Lindner im Jahr 2001 aufgestellten These zur Entstehung von Kalziumkolloiden in CaF_2 nach Langzeitbestrahlung mit ArF-Laserlicht. Die hier vorgestellten Messungen der ps-Kinetik der Kalziumkolloide stellen den erstmaligen direkten zerstörungsfreien Nachweis der Kalziumkolloide dar.

6.4 Oberflächenzerstörung einer CaF_2 -Probe

Die in Abschnitt 5.4 gezeigten experimentellen Untersuchungen sollten der eigenständigen Erzeugung von Kalziumkolloiden dienen. L. P. Cramer [55] und S. R. George [56] zeigten, dass eine Bestrahlung von Kalziumfluorid mit 157 nm- F_2 -Laserstrahlung bei einer Fluenz von $2,1 \text{ J/cm}^2$ mit bis zu 10^5 Pulsen möglich ist, ohne die Oberflächen der Probe signifikant zu zerstören. Weiterhin zeigten L. P. Cramer et al. 2006 [40], dass bei einer Fluenz von 1 J/cm^2 nach Bestrahlung mit $\approx 2,2 \cdot 10^5$ Pulsen bei einer Wellenlänge von 157 nm Verlustspektren entstanden sind, deren Struktur aufgrund ihrer spektralen Lage den Kalziumkolloiden zugeordnet wurde.

Mit den äquivalent zu den von Cramer et al. realisierten experimentellen Parametern kam es im Abschnitt 5.4 zu der in Abbildung 5.10 gezeigten Oberflächenzerstörung. Die Ursache dafür kann in einer anderen Probenpräparation liegen, welche einen direkten Einfluss auf die Zerstörschwelle der Probenoberfläche hat.

Offizielle Herstellerangaben zur Zerstörschwelle für die verwendete CaF_2 -Probe sind für 157 nm-Licht nicht bekannt. Für 193 nm liegt die Zerstörschwelle bei 7 J/cm^2 . Für die in der Arbeit von Cramer et al. verwendete CaF_2 -Probe (*Korth Kristalle GmbH*) wurde eine Zerstörschwelle von 9 J/cm^2 bei 157 nm angegeben [40]. Sollte sich diese Zerstörschwelle auf die hier verwendete Probe übertragen lassen, kann eine Bestrahlung mit 1 J/cm^2 ohne Zerstörung der Probenoberfläche möglich sein.

Die Präparation der CaF_2 -Oberflächen erfolgte hier und in der Arbeit von Cramer et al. [40] jedoch auf unterschiedliche Arten. Während für die in Abschnitt 5.4 gezeigte Probe die Oberfläche sorgfältig mit Ethanol und Methanol vor der Bestrahlung mit 157 nm-Licht gereinigt wurde, erfolgte bei den Arbeiten von Cramer et al. eine aufwändigere Probenpräparation. Die CaF_2 -Kristalle wurden dort zum einen entlang ihrer (111)-Ebene an Luft gespalten und im Anschluss in die Anlage eingeschleust und bestrahlt. Andere CaF_2 -Proben wurden dort mit einer Diamantpaste poliert, anschließend mit Methanol gereinigt und dann bestrahlt.

Es wird vermutet, dass die hier weniger aufwendigere Probenpräparation für die Zerstörung der Probenoberfläche ursächlich ist, was zum Beispiel an verbleibenden Putzmittelrückständen oder einer zu rauen Oberfläche liegen könnte. Wegen der hier gefundenen Zerstörung der Oberfläche konnten keine Kalziumkolloide erzeugt werden.

6.5 Einordnung und Gegenüberstellung der Methoden

Die Untersuchung der M_{Na} -Bande von CaF_2 erfolgte im Rahmen dieser Arbeit mit vier Methoden: Aufnahme mit einem Zweistrahlphotospektrometer (Abschnitt 5.2, Abbildung 5.4), Fluoreszenzanregungsspektroskopie (Abschnitt 5.2, Abbildung 5.4), laserinduzierter Fluoreszenz (LiF: Abschnitt 5.3, Abbildung 5.9) und Weißlicht-

CRD-Spektroskopie (Abschnitt 5.1, Abbildung 5.3)). Ein Vergleich der ermittelten Spektren ist in Abbildung 6.15 zu sehen. Alle oben genannten Messungen erfolgten entweder mit kommerziellen Geräten (Zweistrahlphotospektrometer, Fluoreszenzanregungsspektrometer) und waren entsprechend spektral kalibriert oder die spektralen Abhängigkeiten der Detektoren (LiF) sowie des Aufbaus (Anfangsverlust, ermittelt mit der CRD-Apparatur vor der Probenbestrahlung) wurden berücksichtigt.

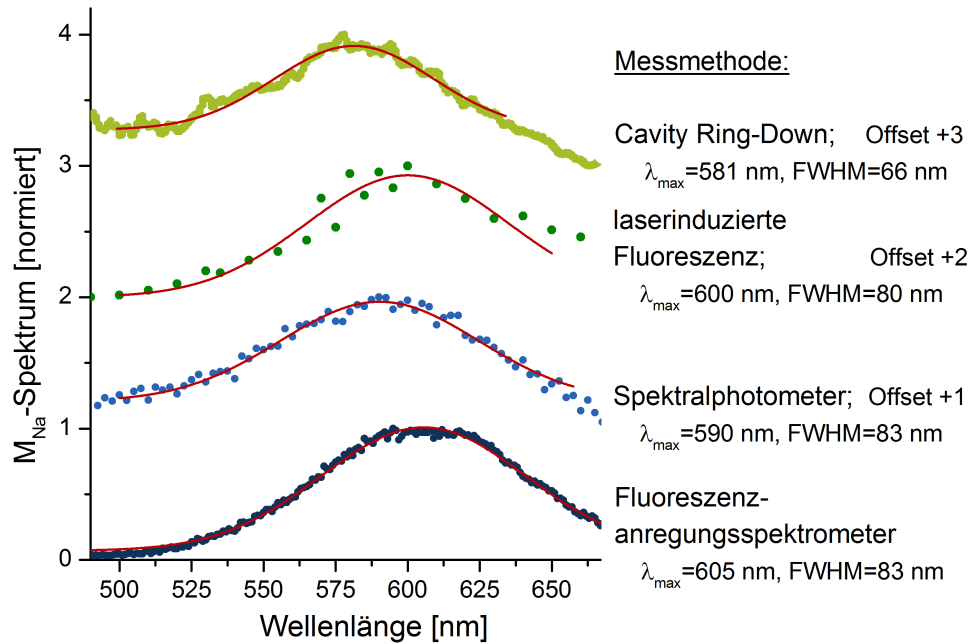


Abb. 6.15: Analyse der M_{Na} -Bande in CaF_2 mit vier verschiedenen Methoden. Rot: jeweilige Anpassung der Spektren mit Gaußschen Glockenkurven mit Angabe des spektralen Maximums sowie der vollen Halbwertsbreite (FWHM). Für bessere Darstellung sind die Spektren der verschiedenen Methoden jeweils normiert und anschließend mit Offsets versehen.

Die Untersuchung der M_{Na} -Bande in CaF_2 mit den vier genannten Methoden erfolgte an drei verschiedenen Proben. Die Abweichungen der ermittelten Bandenlage und -breite kann zum einen methodischer Ursache sein, zum anderen aus der verwendeten Messtechnik resultieren.

Vergleicht man lediglich die Maxima der Absorptionsbanden zeigt sich, dass für die beiden verwendeten Methoden nahezu gleiche Bandenlagen ermittelt wurden (Fluoreszenzmessungen (dunkelgrün und dunkelblau in Abbildung 6.15: $\Delta\lambda = 5$ nm, Verlustmessungen (hellgrün und hellblau in Abbildung 6.15: $\Delta\lambda = 9$ nm). Die Lage der Maxima (Mittelwert der beiden Methoden) für die beträgt $\lambda_{\text{Verlustmessung}} = 586$ nm sowie $\lambda_{\text{Fluoreszenzmessung}} = 603$ nm und somit ergibt sich ein Unterschied in ihrer spektralen Lage von 17 nm. Der Unterschied kann physikalische Ursachen haben, da z.B. die Fluoreszenzquantenausbeute wellenlängenabhängig ist, was hier nicht berücksichtigt wurde.

Geht man davon aus, dass physikalische Ursachen der verwendeten Methoden für die ermittelten abweichenden Bandenformen vernachlässigbar sind, müssten die ermittelten Bandenformen mit allen Methoden identisch sein. Eine Abweichung kann dann

aus der verwendeten Messtechnik resultieren, wobei die hellgrüne CRD-Messung erst im folgenden Abschnitt mit einbezogen wird. Die Abweichung des Maximums um 15 nm kann mit einem systematischen Fehler in einer der verwendeten Apparaturen erklärt werden, lässt sich experimentell jedoch im Nachgang nicht überprüfen. Beispielsweise könnte dies an einem nicht vollständig korrigierten Anregungsspektrum der wellenlängenabhängigen Leistung im Fluoreszenzanregungsspektrometer liegen. Eine weitere Möglichkeit liegt in einer ungenauen (veralteten) Wellenlängenkalibrierung.

Die, mit der CRD-Methode, aufgenommene M_{Na} -Bande ist schmaler als die M_{Na} -Banden welche mit den anderen Methoden aufgenommen wurden und weist ein um 9-24 nm verschobenes M_{Na} -Bandenmaximum auf. Systematische Fehler bei der Bestimmung dieses Maximums werden aufgrund der Messmethode ausgeschlossen (Messung von Zeiten statt absoluter Energien, vgl. Abschnitt 2.3). Die für diese Messungen verwendete CaF_2 -Probe war keine Probe hoher Qualität, wie man an dem schnellen Bandenwachstum (0,15 % nach 2600 ArF-Laserpuls) sieht. Untersucht wurde eine qualitativ minderwertige CaF_2 -Probe, die ein schnelles Erzeugen von Defekten ermöglicht. Eine schlechte CaF_2 -Probe, hat meist auch viele Verunreinigungen, welche die spektrale Lage der M-Zentrenbande verschieben [19].

Die benutzten Methoden unterscheiden sich in ihren Nachweisgrenzen, d.h. der minimal zu detektierenden M_{Na} -Zentrenanzahl $N_{M_{Na},min}$. Als Nachweisgrenze wird angenommen, dass die Amplitude der M_{Na} -Bande um einen Faktor 2 über der Amplitude des Rauschens (Differenz aus Maximal- und Minimalwert) liegt ($SNR = 2$). Für die Methode der LiF kann die Nachweisgrenze nicht angegeben werden, da im Experiment kein Schwerpunkt auf der Analyse der minimal zu detektierenden M_{Na} -Zentrenkonzentration lag. Die in Tabelle 6.5 angegebenen Werte beziehen sich auf die verwendeten Apparaturen mit den vorgenommenen Geräteeinstellungen bzw. Messplatzkonfigurationen und werden für andere Geräte und Messplätze aufgrund geänderter Parameter variieren.

Tab. 6.5: Auflistung der ermittelten minimal zu detektierenden M_{Na} -Zentrenanzahl ($N_{M_{Na},min}$) verglichen mit der relativen und absoluten M_{Na} -Zentrenkonzentration im Untersuchungsvolumen für die benutzten Methoden, mit den jeweils vorgenommenen Geräteeinstellungen und Messplatzkonfigurationen.

Methode	$N_{M_{Na},min}$	$[M_{Na}] / [CaF_2]$	$[M_{Na}]$ in cm^{-3}
LiF	-	-	-
CRD	$4 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	$6,6 \cdot 10^{13}$
Zweistrahlphotometer	$7 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{12}$
Fluoreszenzanregungsspektrometer	$3 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^{12}$

Die CRD-Methode ist im Vergleich zu den beiden anderen Methoden die sensitivste. Mit ihr lässt sich die geringste M_{Na} -Zentrenanzahl von $N_{M_{Na},min} = 4 \cdot 10^{10}$ detektieren.

Mit der CRD-Methode und der Messung mit dem Zweistrahlphotometer wird lediglich ein optischer Verlust detektiert. Sind außer den M_{Na} -Zentren weitere Defekte im untersuchten Spektralbereich vorhanden, kann zwischen diesen Defekten nicht unterschieden werden (vgl. Abschnitt 6.3). Beide Methoden der Fluoreszenzmessung haben den Vorteil, dass damit nicht nur die Bandenform der M_{Na} -Absorption ermittelt werden kann, sondern die Fluoreszenz eine zusätzliche Information liefert. Das Fluoreszenzmaximum bei 740 nm sowie die charakteristische Zeit von 23 ns spezifizieren das M_{Na} -Zentrum.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, mit optischen Methoden Defekte im CaF_2 -Kristall zu analysieren, um mit diesem Wissen die bisherigen Kenntnisse zur Defektbildung im CaF_2 -Kristall zu erweitern und im Idealfall Wege aufzuzeigen, die Defektbildung zu minimieren. Die dafür verwendeten, etablierten und sensitiven Messmethoden wurden für die Detektion und Analyse gezielt angepasst.

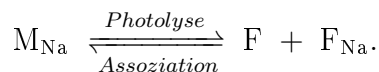
Permanente Defekte des CaF_2 -Kristalls sind zum Beispiel Kalziumkolloide unterschiedlicher Größe. Die Existenz der Kalziumkolloide wurde bisher theoretisch vorausgesagt, ihre geometrische Größe berechnet [29] und durch die Messung von Verlustspektren mittels Zweistrahlphotospektrometer nachgewiesen. Im Absorptionsbereich des Kalziumkolloids liegt jedoch auch die Absorptionsbande des M_{Na} -Zentrums, ein Vorläuferdefekt der Kalziumkolloide. Im Bereich von 490 nm - 590 nm wurden Überlappungen der Absorptionsbanden beider Defekte vermutet. Somit ist speziell in diesem Spektralbereich eine defektspezifische Untersuchung für eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbande notwendig. Für diese spezifizierenden Untersuchungen wurden an einem „ausgedienten“ ArF-Laserfenster die unterschiedlichen Lebensdauern der angeregten Zustände des M_{Na} -Zentrums und des Kalziumkolloids zu deren Nachweis genutzt. Der experimentelle Nachweis des M_{Na} -Zentrums erfolgte mittels Laseranregung und der daraus resultierenden charakteristischen Fluoreszenz bei 740 nm mit einer Lebensdauer von 23 ns. Die Untersuchung der Kalziumkolloide erfolgte mittels Bestimmung ihrer transienten Transmission, welche aufgrund der plasmonischen Eigenschaften der Kalziumkolloide im Bereich von wenigen Pikosekunden liegt. Bei beiden Verfahren wurde für die Aufnahme der Spektren die Anregungswellenlänge schrittweise variiert. Im untersuchten Spektralbereich (470 nm - 660 nm) konnte für beide Defektzentren die Absorptionsbande separat nachgewiesen werden (M_{Na} -Zentrum: $\lambda_{\text{max}} = 600 \text{ nm}$, $FWHM = 80 \text{ nm}$; Kalziumkolloid: $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$, $FWHM = 60 \text{ nm}$) [22]. Sowohl für das M_{Na} -Zentrum als auch für die Kalziumkolloide wurden die jeweiligen Lebensdauern des angeregten Zustandes gefunden (M_{Na} -Zentrum: $\tau = 22 \text{ ns}$; Kalziumkolloid: $\tau = (5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} \text{ s}$). Dies stellt die erste defektspezifische optische Untersuchung von Kalziumkolloiden in CaF_2 -Kristallen dar.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass M_{Na} -Zentren parallel zu Kalziumkolloiden exis-

tieren können. Sie sind nicht nur ein Vorläuferdefekt der Kolloide, sondern auch ein wichtiger Baustein der Defektbildungskette im CaF_2 -Kristall. Die Reaktionen der M_{Na} -Zentren sind somit wichtig für ein umfassendes Verständnis der Defektbildung. Für den sensitiven und wellenlängenaufgelösten *in situ*-Nachweis der M_{Na} -Zentren während der ArF-Laserbestrahlung wurde ein Weißlicht-Cavity Ring-Down (CRD)-Messplatz mit einer CaF_2 -Probe in der Strahltaille des passiven CRD-Resonators realisiert. Die Bestrahlung der CaF_2 -Probe erfolgte mit einem ArF-Laser senkrecht zur Nachweisrichtung der Defektentstehung (Achse des CRD-Resonators). Die Detektion der Defektentstehung wurde simultan für viele Wellenlängen im ausgewählten Bereich als Funktion der eingestrahnten Lichtpulsanzahl durchgeführt. Ein solcher Weißlicht-CRD-Messplatz wurde dabei erstmalig sowohl für die Charakterisierung optischer Materialien als auch für die *in situ*-Untersuchung der Defektentstehung in CaF_2 verwendet [57]. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Absorptionsbande der M_{Na} -Zentren mit steigender Pulsanzahl wächst. Die Nachweisgrenze der M_{Na} -Absorption mit dem realisierten Aufbau liegt bei einem optischen Verlust von 0,01 %. Dies entspricht bei einem Absorptionsquerschnitt von $\sigma_{\text{M}_{\text{Na}}} \approx 10^{-15} \text{ cm}^2$ einer minimal zu detektierenden M_{Na} -Zentrenanzahl im Untersuchungsvolumen ($V = 0,6 \text{ mm}^3$) von $N_{\text{M}_{\text{Na}},\text{min}} = 4 \cdot 10^{10}$ und einer um einen Faktor 17 höheren Sensitivität im Vergleich zu einem kommerziellen Zweistrahlphotospektrometer. Das Wachstum der M_{Na} -Bande konnte erstmals sensitiv und wellenlängenaufgelöst als Funktion der Pulsanzahl ermittelt werden.

Ergänzend zum sensitiven Nachweis der M_{Na} -Zentren mit der Weißlicht-CRD-Methode wurden die Wechselwirkung der M_{Na} -Zentren mit Licht sowie dessen Einfluss auf die M_{Na} -Zentrenkonzentration untersucht. Dafür wurde eine CaF_2 -Probe mit einem ArF-Laser bestrahlt, um diese mit M_{Na} -Zentren anzureichern. Dieses geschlossene System mit M_{Na} -Zentren wurde durch Einstrahlung von 380 - und 600 nm-Licht in die beiden langwelligen Anregungsbanden des M_{Na} -Zentrums, analysiert. Dafür wurde während der Bestrahlung mit Licht oben genannter Wellenlängen die charakteristische Fluoreszenz bei 740 nm als Funktion der Zeit detektiert. Die Amplitude der M_{Na} -Fluoreszenz ist ein Maß für die M_{Na} -Zentrenkonzentration.

Als chemische Reaktion dargestellt, resultiert die zeitliche Änderung der M_{Na} -Zentrenkonzentration aus einer Photodissoziation von M_{Na} -Zentren zu ihren Vorläuferdefekten, den F- und F_{Na} -Zentren (Reaktion 1. Ordnung) und der entgegen gerichteten Assoziation von F- und F_{Na} -Zentren zu M_{Na} -Zentren (Reaktion 2. Ordnung):



Der komplexe kinetische Verlauf der M_{Na} -Zentrenkonzentration in den aufeinander folgenden Zeitabschnitten während der Bestrahlung mit 380 nm- oder 600 nm-Licht sowie in den dazwischenliegenden Bereichen ohne Bestrahlung wurde im Rahmen dieser Arbeit modelliert. Für diese theoretische Analyse wurden Vereinfachungen

und Lösungsansätze von T. R. Waite, M. Eigen und darüber hinaus gehende Annahmen verwendet.

Der Ansatz von Waite für bimolekulare Reaktionen in Festkörpern [51, 52] drückt die kinetische Konstante der Assoziation als Funktion der Zeit aus $k_{ass} = k_{ass}(t)$. Die Assoziation wird hier eingeteilt in Prozesse, die chemisch aktiviert werden, und solche, die diffusionskontrolliert ablaufen. Beide Prozesse überlagern sich und ergeben den komplexen kinetischen Verlauf der M_{Na} -Zentrenkonzentration. Um aus dem komplexen Verlauf kinetische Konstanten zu ermitteln, sind weitere Annahmen gemacht worden, die über Waites Ansatz hinaus gehen. Zum einen wird die kinetische Konstante $k_{ass}(t)$ durch eine schnelle k_s und langsame k_l angenähert, die den jeweiligen Assoziationsprozessen (chemisch aktiviert, diffusionskontrolliert) zugeordnet werden. Zum anderen erfolgt ein Übergang von einer Reaktion 2. Ordnung zu einer Reaktion 1. Ordnung durch den Übergang von F- und F_{Na} -Zentren zu FF_{Na} -Paaren. Die vormals bimolekulare Assoziationsreaktion 2. Ordnung wird nun mit einer Überlagerung zweier unimolekularer Reaktionen 1. Ordnung angenähert. Mit diesem Ansatz werden nun die kinetischen Konstanten der Assoziation ermittelt, wobei diese unabhängig von der Anregungswellenlänge sind: $k_{ass,380}(t) = k_{ass,600}(t) = k_{ass}(t)$. Die Ermittlung erfolgt anhand der Messdaten, die eine reine Assoziation der FF_{Na} -Paare zu M_{Na} -Zentren darstellt. Aus dieser Anpassung mit den Konstanten des biexponentiellen Verlaufs ergeben sich direkt die kinetischen Konstanten der Assoziation: $k_{ass,chem} = 0,018\text{ s}^{-1}$ und $k_{ass,diff} = 0,0023\text{ s}^{-1}$ (Abschnitt 6.2.4).

Die kinetischen Konstanten der Photolyse ergeben sich nicht direkt aus den Messdaten und werden für beide Wellenlängen berechnet. Sie wurden zu $k_{photo,380} = 0,15\text{ s}^{-1}$ sowie $k_{photo,600} = 0,0011\text{ s}^{-1}$ aus den kinetischen Gleichungssystemen ermittelt (Abschnitt 6.2.4). Die Photodissoziation für 380 nm-Licht ist trotz vergleichbarer Anregungsleistungen um den Faktor 100 effizienter als die Photodissoziation mit 600 nm-Licht. Eine Berücksichtigung der Photodissoziation mit 380 nm-Licht ist beim Fluoreszenznachweis von M_{Na} -Zentren mit Licht dieser Wellenlänge unerlässlich, da diese Bestrahlung auch bei geringer Leistung die Konzentration der M_{Na} -Zentren schon signifikant beeinflusst.

Um den komplexen Verlauf der M_{Na} -Konzentration beim Umschalten zwischen verschiedenen Bestrahlungsmodi, in den Bereichen mit und ohne 600 nm-Licht, vollständig zu beschreiben, ist ein Lösungsansatz nach M. Eigen [50] hilfreich. Mit diesem Ansatz kann die instantane Änderung von Reaktionen im Gleichgewichtszustand, wie hier der Wechsel von Zeitbereichen mit Bestrahlung zu Zeitbereichen ohne Bestrahlung, analysiert werden. Dies bildet den Schlüssel zur vollständigen kinetischen Analyse und Simulation der zeitlichen M_{Na} -Zentren-Konzentrationsänderung. Die Geschwindigkeitskonstanten, welche man mit dem Eigen'schen Lösungsansatz erhält, sind aufgrund weiterer Vereinfachungen als Abschätzungen zu betrachten und dienen der Rationalisierung der Geschwindigkeitskonstanten, die mit dem erweiterten Waite'schen Lösungsansatz ermittelten wurden.

Mit den so berechneten kinetischen Konstanten wurde das bestehende Modell (Ab-

bildung 3.1) der M_{Na} -Zentren-Anregung im CaF_2 -Kristall um die Photodissoziation des M_{Na} -Zentrums für die Wellenlängen 380 und 600 nm und die Assoziation der FF_{Na} -Paare erweitert (Abbildung 7.1).

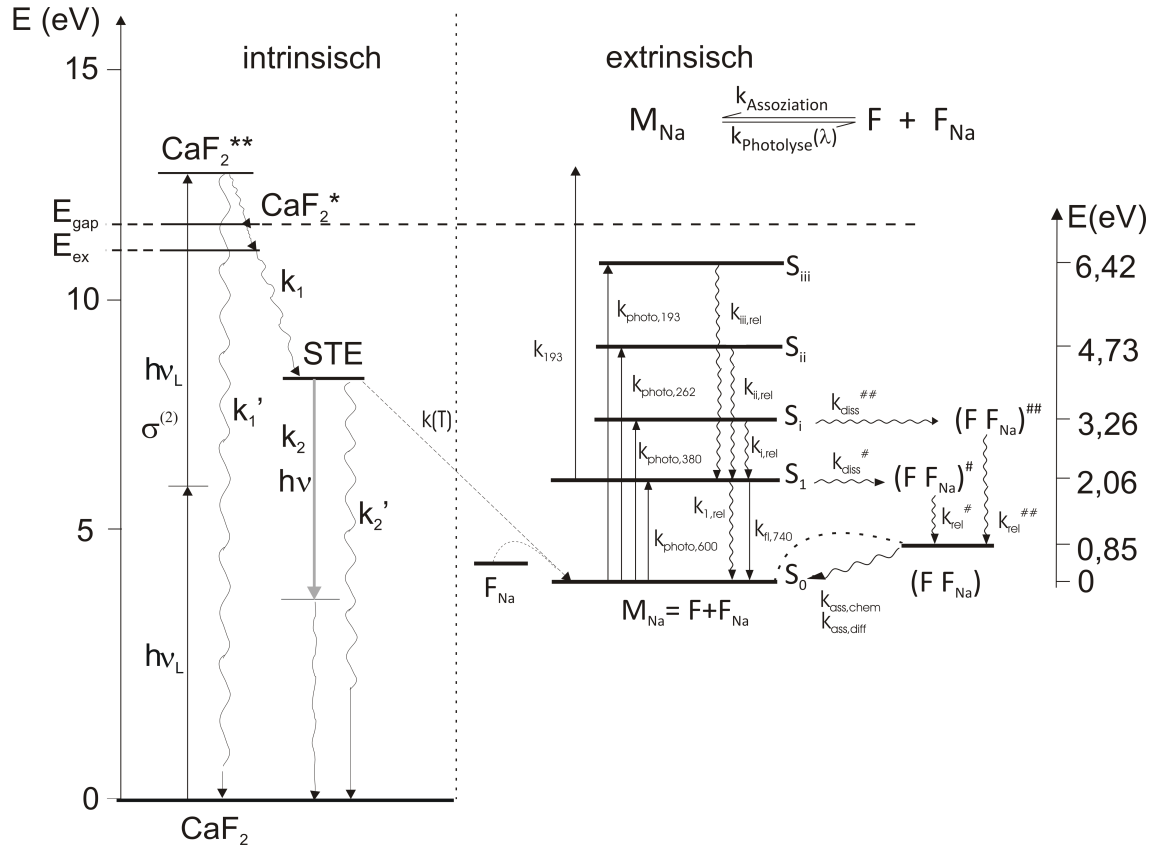


Abb. 7.1: Energieniveauschemata des CaF_2 -Kristalls und des M_{Na} -Zentrums. Linke Seite: Zustände des CaF_2 -Kristalls und intrinsische Defekte nach Zweiphotonenabsorption der ArF-Laserstrahlung und anschließender Relaxation in das STE mit daraus folgender Bildung von M_{Na} -Zentren (Modell von Mühlig et al. [26]). Rechte Seite: Energieniveauschema des M_{Na} -Zentrums mit Anregung bei den Wellenlängen 600 nm und 380 nm, Photolyse und Assoziation (um Dissoziation, Relaxation und Assoziation erweitertes Modell) sowie die Anregung mit den Wellenlängen 266 nm [20] und 193 nm aus dem Grundniveau des M_{Na} -Zentrums sowie der Anregung des M_{Na} -Zentrums aus dem oberen Fluoreszenzniveau.

Das erweiterte Energieniveauschema des reaktiven M_{Na} -Zentrums (rechte Seite von Abbildung 7.1) stellt ein geschlossenes System dar (reversible Reaktion ohne ArF-Laserbestrahlung). Es ergänzt erheblich das von Mühlig et al. vorgeschlagene Modell, welches ein offenes System (mit ArF-Laserbestrahlung) mit immer neu generierten M_{Na} -Zentren ist. Die Erweiterung beruht auf dem Nachweis der oben beschriebenen Photodissoziation der M_{Na} -Zentren zu FF_{Na} -Paaren mit anschließender Assoziation der FF_{Na} -Paare zu M_{Na} -Zentren. Die kinetischen Konstanten der Photolyse ($k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$) repräsentieren die Anregung des M_{Na} -Zentrums aus dem Grundzustand in ein angeregtes Niveau. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Photolyse, da die Dissoziation und die konkurrierenden Relaxationsschritte ($k_{diss}^{\#}$, $k_{1,rel}$ bzw. $k_{diss}^{##}$, $k_{i,rel}$) sehr schnell sind ([20], sowie Abschätzung in Ab-

schnitt 6.2.6). Nach Anregung und anschließender Dissoziation der M_{Na} -Zentren in angeregte FF_{Na} -Paare ($FF_{Na}^{\#}$, $FF_{Na}^{\#\#}$) relaxieren die FF_{Na} -Paare in ihren Grundzustand ($k_{1,rel}^{\#}$, $k_{i,rel}^{\#\#}$). Daraus erfolgt die Assoziation zurück zu M_{Na} -Zentren, wobei die Bindungsenergie von 0,85 eV [30] frei wird. Zunächst muss jedoch eine Aktivierungsenergiebarriere (gestrichelt in Abbildung 7.1) überwunden werden.

Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben sich Ansätze für weiterführende Untersuchungen. Dabei könnte man beispielsweise durch eine Weiterentwicklung der verwendeten experimentellen Methoden eine Sensitivitätssteigerung erzielen. Weiterhin kann mittels zusätzlicher Untersuchungen an den Defekten des CaF_2 -Kristalls der Mechanismus der Kristallzerstörung theoretisch und experimentell weiter aufgeklärt werden.

Die Empfindlichkeit des realisierten Weißlicht-CRD-Messplatzes könnte durch Erhöhung der Resonatorspiegelreflektivität von $R = 99,94\%$ auf $R = 99,99\%$ gesteigert werden und würde dann die kleinste messbare Verluständerung um den Faktor 6 verringern. Für die absolute Anzahl der detektierbaren M_{Na} -Zentren würde dies eine Abnahme von $[N_{min}] \approx 4 \cdot 10^{10}$ auf $[N_{min}] \approx 6,3 \cdot 10^9$ bedeuten. Die nachweisbare Defektzentrenanzahl würde sich dann im Untersuchungsvolumen um fast als eine Größenordnung reduzieren. Weiterhin lässt sich das Überlappungsvolumen zwischen CRD-Detektion und der Erzeugung von Defekten mit dem ArF-Laser zur Sensitivitätssteigerung vergrößern. Die Weißlicht-CRD-Methode eignet sich weiterhin für den Nachweis von Kalziumkolloiden und deren Vorläufern und kann für zukünftige Experimente entsprechend angepasst werden. Um die spektral aufgelöste Verlustmessung erweitert, ergänzt die Weißlicht-CRD-Methode die bestehenden Verfahren der Streulicht- und Fluoreszenzmessung zur Defektcharakterisierung im CaF_2 -Kristall. Weiterhin können durch Auswahl geeigneter Absorptionslinien möglicherweise auch molekulares Kalzium, also Vorläufer der Kalziumkolloide ohne plasmonische Eigenschaften, mit der CRD-Methode sensitiv detektiert werden.

Eine Möglichkeit des selektiven *in situ*-Nachweises von Kalziumkolloiden während ihrer Entstehung bei ArF-Laserbestrahlung bietet die Kombination des CRD-Verfahrens mit der Femtosekunden-Pump-Probe-Technik. Diese Kombination aus Femtosekunden-Zeitauflösung mit CRD-Empfindlichkeit bietet prinzipiell die Option gleichzeitig sensitiv und defektspezifisch (Abschnitt 6.3) Kalziumkolloide im CaF_2 -Kristall zu detektieren. Die Detektionswellenlänge muss dann auf das Resonanzmaximum der Kolloide angepasst werden, welche mit dem Kolloiddurchmesser variiert [29]. Parallel zu den hier vorgestellten Ergebnissen wurde die Kombination der beiden Messmethoden (CRD und Femtosekunden-Pump-Probe) von Zeuner et al. [58] erfolgreich als Patent angemeldet, im Rahmen dieser Arbeit jedoch noch nicht experimentell umgesetzt. Eine Abschätzung der zu erwartenden Empfindlichkeitssteigerung der defektspezifischen Kalziumkolloiddetektion gegenüber dem in dieser Arbeit vorgestellten Femtosekunden-Pump-Probe-Aufbau mit LockIn-Technik liegt bei einem Faktor 100. Dieses neuartige Prinzip bietet außerdem die Möglichkeit des

in situ-Nachweises ähnlich den Weißlicht-CRD-Untersuchungen an M_{Na} -Zentren.

Um die Haltbarkeit von ArF-Laseroptiken zu erhöhen, sollte die Entstehung von Kalziumkolloiden im CaF_2 -Kristall während der Bestrahlung mit ArF-Laserlicht verhindert oder minimiert werden. Ein Schritt zur Entstehung von Kalziumkolloiden ist die Bildung von M- und M_{Na} -Zentren aus F- und F_{Na} -Zentren. Eine Möglichkeit, die M_{Na} -Zentrenkonzentration gezielt zu verringern, ergibt sich aus der Photodissoziation ($k_{photo,380}$, $k_{photo,600}$), die in Abschnitt 6.2.4 dargestellt wurde. Gleichzeitiges Bestrahlen einer CaF_2 -Probe mit einem ArF-Laser und eine gezielte Beeinflussung gerade gebildeter M_{Na} -Zentren durch deren Dissoziation zu F- und F_{Na} -Zentren mittels Bestrahlung in eine seiner Absorptionsbanden kann die Bildung von Kalziumkolloiden im Ursprung verringern oder im Idealfall verhindern. Die Idee, einen Vorläuferdefekt der Kalziumkolloide gezielt zu beeinflussen, ist nicht neu. Jedoch zeigt diese Arbeit einen möglichen neuen Weg zur Verringerung der M_{Na} -Zentrenkonzentration auf. Da die Fluoreszenz des M_{Na} -Zentrums in einem weiten Spektralbereich (157 - 650 nm) anregbar ist, sind weiterführende Analysen der Beeinflussung der M_{Na} -Zentrenkonzentration insbesondere bei den UV-Wellenlängen notwendig, um die effizientesten Anregungsbedingungen für die Verminderung der M_{Na} -Zentrendichte zu ermitteln. Dabei gilt es, sehr hohe Intensitäten mit Mehrphotonenabsorption zu vermeiden. Anschließend sollten in Langzeitbestrahlungstests, z.B. mit einem ArF-Laser zur Kalziumkolloiderzeugung, Untersuchungen bei zusätzlicher Bestrahlung der CaF_2 -Probe mit Licht der oben ermittelten Wellenlänge folgen, um die verminderte M_{Na} -Zentren- und Kalziumkolloidbildung zu analysieren.

Für die Photolyse von M_{Na} -Zentren zu F- und F_{Na} -Zentren und ihre Assoziation können Temperatureffekte eine Rolle spielen. Die Assoziation kann unabhängig von der Photolyse ermittelt werden (Dunkelreaktion in Abschnitt 6.2.4) und ergibt damit temperaturabhängige Assoziationskonstanten $k_{ass,chem}(T)$ und $k_{ass,diff}(T)$. Der Lösungsansatz von Waite für bimolekulare Reaktionen in Festkörpern kann dann um die Temperaturabhängigkeit erweitert werden ($k_{ass}(t) \Rightarrow k_{ass}(t, T)$). Eine vermutete Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus Arbeiten von Mühlig et al. [26] u.a. zur temperaturabhängigen Fluoreszenz des M_{Na} -Zentrums in Kombination mit dem hier aufgestellten Modell. Die vorgeschlagenen temperaturabhängigen Experimente können Aufschluss darüber geben, ob die von Waite gemachten Näherungen für M_{Na} -Zentren und FF_{Na} -Paare im CaF_2 -Kristall auch für verschiedene Temperaturen tragfähig sind. Die Aktivierungsenergie der chemisch- und diffusions-kontrollierten Assoziation ($E_a(chem)$, $E_a(diss)$) kann dann mit Hilfe eines Arrhenius-Diagramms ermittelt werden.

Untersuchungen an M_{Na} -Zentren mit 193 nm-Licht schwacher Intensität (keine Zweiphotonenanregung des CaF_2 -Kristalls) stellen eine Schnittstelle zwischen dem hier aufgestellten und dem von Mühlig et al. [26] vorgestellten Modell dar. Das Modell hier betrachtet die Dissoziation aus dem angeregten Zustand mit anschließender Assoziation. Mühlig et al. betrachten eine Dissoziation aus dem oberen Fluoreszenzniveau ohne nachfolgende Assoziation (Abbildung 7.1). Die Ergebnisse solcher

Experimente zeigen, ob eines der Modelle oder beide Modelle bei einer Anregungswellenlänge von 193 nm in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind. Stellt sich z.B. bei Bestrahlung mit 193 nm-Licht kein Gleichgewicht ein und die M_{Na} -Fluoreszenz geht gegen Null, ist das Modell von Mühlig et al. gültig und es gilt, durch weiterführende Experimente aufzuklären, ob die hier vorgestellte Assoziation weiterhin stattfindet. Bildet sich unter Bestrahlung mit 193 nm-Licht ein stationärer Zustand, trägt das hier vorgestellte Modell und es muss aufgeklärt werden, ob nach der von Mühlig et al. vorgeschlagenen Photolyse des M_{Na} -Zentrums eine anschließende Assoziation stattfindet. Für beide Fälle eignen sich leistungs- oder temperaturabhängige Untersuchungen, da zum einen die Abhängigkeit der Photodissoziation im hier vorgestellten Modell von der Anregungsleistung und der Temperatur $k_{photo,193}(P, T)$ vermutet wird, während zum anderen die Assoziation nur temperaturabhängig ist ($k_{ass,chem}(T)$, $k_{ass,diff}(T)$). Die Temperaturabhängigkeiten für die Photolyse und die Assoziation müssen für diese weiterführenden Untersuchungen bekannt sein und es gilt diese, wie oben vorgeschlagen, vor den Untersuchungen mit 193 nm-Licht zu ermitteln.

Grundlagen für die Weiterentwicklung der oben genannten experimentellen Methoden zur Untersuchung des CaF_2 -Kristalls sowie für die weiterführenden Untersuchungen zur Defektentstehung wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Die vorgeschlagenen, zukünftigen Experimente schließen sich daran nahtlos an.

Literaturverzeichnis

- [1] UNESCO, Internationales Jahr des Lichtes 2015. URL:
<http://www.unesco.de/jahr-des-lichts.html>.
- [2] Intel, Haswell. URL:
<http://de.wikipedia.org/wiki/Intel-Haswell-Mikroarchitektur>.
- [3] Nikon, Lithographieanlage. URL:
http://nikon.com/products/precision/lineup/nsr/immersion/nsr_s630d/index.htm.
- [4] C. Mühlig. Zur Absorption gepulster ArF-Laserstrahlung in hochtransparenten optischen Materialien. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2005.
- [5] R. Lindner. *Bildungs- und Relaxationsdynamik von Self-Trapped-Excitons in Erdalkalifluoriden*. Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 2000.
- [6] Landolt-Börnstein. *Neue Serie III 7a*. Springer, Berlin, 1985.
- [7] Academic Dictionaries and Encyclopediae. URL:
[http://de.academic.ru/pictures/dewiki/67/CaF2 polyhedra.png](http://de.academic.ru/pictures/dewiki/67/CaF2_polyhedra.png).
- [8] P.-C. Heisel. Zur Absorption von ultrakurzen UV-Laserpulsen in CaF₂-Einkristallen. Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2011.
- [9] P. A. Tipler, R. A. Llewellyn. *Moderne Physik*. Oldenbourg Verlag, München, 2010.
- [10] R. A. Heaton, C. C. Lin. Electron energy-band structure of the calcium fluoride crystal. *Phys. Rev. B*, 22:3629, 1980.
- [11] W. Y. Ching, F. Gan, M.-Z. Huang. Band theory of linear and nonlinear susceptibilities of some binary ionic insulators. *Phys. Rev. B*, 52:1596, 1995.
- [12] Y. Ma, M. Rohlfing. Quasiparticle band structure and optical spectrum of CaF₂. *Phys. Rev. B*, 75:205114, 2007.
- [13] G. W. Rubloff. Far-Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals. *Phys. Rev. B*, 5:662, 1972.

- [14] R. Lindner, M. Reichling, R. T. Williams, E. Matthias. Femtosecond laser pulse excitation of electrons and excitons in CaF_2 and SrF_2 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:2339, 2001.
- [15] M. Letz, L. Parthier, A. Gottwald, M. Richter. Spatial anisotropy of the exciton level in CaF_2 at 11.1 eV and its relation to the weak optical anisotropy at 157 nm. *Phys. Rev. B*, 67(23):233101, 2003.
- [16] M. Fox. *Optische Eigenschaften von Festkörpern*. Oldenbourg Verlag, München, 2012.
- [17] K. S. Song, R. T. Williams. *Self-Trapped Excitons*. Springer, Berlin Heidelberg, 1996.
- [18] J. Sils, S. Hausfeld, W. Clauß, U. Pahl, R. Lindner, M. Reichling. Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications. *J. Appl. Phys.*, 106:063109, 2009.
- [19] R. Rauch, G. Schwotzer. Distributed Colour Centers in Oxygen- and Alkali-Doped Alkaline Earth Fluoride Crystals after X-Ray Irradiation at 77 and 295 K. *Phys. Stat. Sol. A*, 74:123, 1982.
- [20] C. Karras, C. Mühlig, W. Paa, T. Zeuner, W. Triebel, H. Stafast. Femtosecond relaxation kinetics of highly excited $\text{M}_{\text{Na}}^{**}$ states in CaF_2 at 3.2 eV and 4.7 eV. *Appl. Phys. B*, 104:17, 2011.
- [21] S. Rix, U. Natura, M. Letz, C. Felser, L. Parthier. A microscopic model for long-term laser damage calcium fluoride. *Proc. SPIE*, 7504:1P, 2009.
- [22] T. Zeuner, W. Paa, W. Triebel, C. Mühlig, H. Stafast. Picosecond kinetic confirmation of overlapping Ca cluster and M_{Na} absorption bands in UV grade CaF_2 . *J. Appl. Phys.*, 110:056101, 2011.
- [23] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 330:377, 1908.
- [24] J. A. Creighton, D. S. Eadon. Ultraviolet-Visible Absorption Spectra of the Colloidal Metallic Elements. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87(24):3881, 1991.
- [25] N. Hodgson, H. Weber. *Laser Resonators and Beam Propagation: Fundamentals, Advanced Concepts, Applications*. Springer, New York, NY, 2005.
- [26] C. Mühlig, W. Triebel, H. Stafast, M. Letz. Influence of Na-related defects on ArF laser absorption in CaF_2 . *Appl. Phys. B*, 99:525, 2010.

- [27] R. T. Williams, M. N. Kalber, W. Hayes, J. P. Stott. Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorite crystals. *Phys. Rev. B*, 14(2):725, 1976.
- [28] M. Franke. UV-Femtosekundenlaserpulse zur Charakterisierung von intrinsischen Defekten in CaF_2 -Einkristallen. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2011.
- [29] S. Rix, U. Natura, F. Loske, M. Letz, C. Felser, M. Reichling. Formation of metallic colloids in CaF_2 by intense ultraviolet light. *Appl. Phys. Lett.*, 99:261909, 2011.
- [30] M. Letz, L. Parthier. Charge centers in CaF_2 : Ab initio calculation of elementary physical properties. *Phys. Rev. B*, 74:064116, 2006.
- [31] S. Rix. Radiation-induced Defects in Calcium Fluoride and their Influence on Material Properties under 193 nm Laser Irradiation. Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2011.
- [32] N. Komine, S. Sakuma, M. Shiozawa, T. Mizugaki, E. Sato. Influence of sodium impurities on ArF excimer-laser-induced absorption in CaF_2 crystals. *Appl. Optics*, 39(22):3925, 2000.
- [33] C. Mühlig, W. Triebel, G. Toepfer, J. Bergmann, S. Brueckner, C. Chojetzki, R. Martin. Laser induced fluorescence of calcium fluoride upon 193 nm and 157 nm excitation. *Proc. SPIE*, 5188:96, 2003.
- [34] C. Mühlig, W. Triebel, G. Töpfer, A. Jordanov. Calcium fluoride for ArF laser lithography: characterization by in-situ transmission and LIF measurements. *Proc. SPIE*, 5188:123, 2003.
- [35] Persönliche Mitteilung A. Engel, Schott Lithotec AG, Jena, 2009.
- [36] C. Görling, U. Leinhos, K. Mann. Surface and bulk absorption in CaF_2 at 193 and 157 nm. *Opt. Commun.*, 249:319, 2005.
- [37] C. Dolter. Beobachtung über Verfärbung von Mineralen durch Bestrahlung. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 38:456, 1925.
- [38] V. M. Orera, R. Alcala. Formation and Size Evolution of Ca Colloids in Additively Colored CaF_2 . *Phys. Stat. Sol. A*, 38:621, 1976.
- [39] V. M. Orera, E. Alcala. Optical Properties of Cation Colloidal Particles in CaF_2 and SrF_2 . *Phys. Stat. Sol. A*, 44:717, 1977.
- [40] L. P. Cramer, S. C. Langford, J. T. Dickinson. The formation of metallic nanoparticles in single crystal CaF_2 under 157nm excimer laser irradiation. *J. Appl. Phys.*, 99:054305, 2006.

- [41] D. Z. Anderson, J. C. Frisch, C. S. Masser. Mirror reflectometer based on optical cavity decay time. *Appl. Optics*, 23(8):1238, 1984.
- [42] G. Schmidl, W. Paa, W. Triebel, S. Schippel, H. Heyer. Spectrally resolved cavity ring down measurement of high reflectivity mirrors using a supercontinuum laser source. *Appl. Optics*, 48(35):6754, 2009.
- [43] E. J. Heilweil, R. M. Hochstrasser. Nonlinear spectroscopy and picosecond transient grating study of colloidal gold. *J. Chem. Phys.*, 82:4762, 1985.
- [44] S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Ayed, J. T. Khoury, R. L. Whetten. Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 101:3713, 1997.
- [45] G. Berden, R. Peeters, G. Meijer. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 19(4):565, 2000.
- [46] Fluoreszenzanregungsspektrometer. URL: <http://www.edinburghphotonics.com/files/file/technical-specifications/FLS920>
- [47] Brechzahlen CaF_2 . URL: <http://www.refractiveindex.info>.
- [48] N. J. Turro. *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin/ Cummings, Menlo Park, 1978.
- [49] H. Eyring. *Basic Chemical Kinetics*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980.
- [50] M. Eigen. Immeasurably fast reactions. *Nobel Lecture*, page 170 von [53], 1967.
- [51] T. R. Waite. Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. *J. Chem. Phys.*, 32:21, 1960.
- [52] T. R. Waite. General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. *J. Chem. Phys.*, 28:103, 1958.
- [53] Nobelpreis für Chemie 1967. URL: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1967/>.
- [54] W. J. Moore. *Physical Chemistry (5th Edition)*. Prentice-Hall, 1972.
- [55] L. P. Cramer. *Defect in Calciumfluoride generated by 157 nm Laser and low-energy Electrons*. PhD thesis, Washington State University, 2004.
- [56] S. R. George. *Interaction of 157 nm Excimer Laser Light with Fused Silica, Polytetrafluoroethylene and Calciumfluoride*. PhD thesis, Washington State University, 2010.

-
- [57] T. Zeuner, W. Paa, C. Mühlig, H. Stafast. Note: Broadband cavity ring-down spectroscopy of an intra-cavity bulk sample. *Rev. Sci. Instrum.*, 84:036104, 2013.
- [58] T. Zeuner, C. Karras, W. Triebel, W. Paa. Patent :*DE10 2012 024 883*, Vorrichtung und Verfahren zum Messen der Änderung der Intensität eines Probepulses bei Durchgang durch ein Medium, erteilt 2014.

Abbildungsverzeichnis

2.1	CaF ₂ -Gitterstruktur	3
2.2	Valenz- und Leitungsbandstruktur im CaF ₂ -Kristall	4
2.3	Vereinfachte Darstellung eines CRD-Aufbaus	7
3.1	Von Mühlig et al. [26] vorgeschlagenes Energieniveauschema	10
4.1	Schematische Darstellung eines CRD-Messplatzes	16
4.2	Blockschema des realisierten Weißlicht-CRD-Messplatzes	18
4.3	Datenaufnahme Weißlicht-CRD	19
4.4	3D-Skizze einer CaF ₂ -Probe mit Bestrahlungsgeometrie	19
4.5	Blockschema des fs-Lasermessplatzes	20
4.6	Schematische Darstellung des Pump-Probe-Aufbaus	21
4.7	Schematische Darstellung des LiF-Messplatzes	22
4.8	Schematische Darstellung des Fluoreszenzanregungsspektrographen	22
5.1	Messdatenbeispiel der Weißlicht-CRD-Messungen	24
5.2	Vergleich von Verlustspektren	24
5.3	Zunahme der Verluste der CaF ₂ -Probe	25
5.4	Optische Eigenschaften der vorbestrahlten CaF ₂ -Probe	26
5.5	Zeitliche Entwicklung der M _{Na} -Fluoreszenz	27
5.6	Optische Eigenschaften des Bestrahlungskanal	29
5.7	Transiente Transmission der Kalziumkolloide	29
5.8	Laserinduzierte Fluoreszenz	30
5.9	Vergleich der Spektrometermessung mit LiF und fs-Pump-Probe	30
5.10	CaF ₂ -Probe nach Bestrahlung mit 157 nm-Licht	31
6.1	Korrigierte Zunahme der Verluste der CaF ₂ -Probe	33
6.2	M _{Na} -Bandenwachstum	34
6.3	Schema einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung: $k_{photo} > k_{ass}$	37
6.4	Schema einer reversiblen Reaktion 1. Ordnung: $k_{photo} \approx k_{ass}$	38
6.5	M _{Na} -Fluoreszenzkinetik in den Zonen A ₁ , A ₂ und B	41
6.6	Simulationskurven der beiden Einhüllenden im Bereich C ₁ bis D ₅	42
6.7	Simulationskurven des Umschaltverhaltens	44
6.8	Simulation Zone B	46
6.9	Berechnung von $k_{photo,600}$	51
6.10	Übersicht aller kinetischen Konstanten	54

6.11	Erweitertes Energieniveauschema des M_{Na} -Zentrums	58
6.12	Anpassung Pump-Probe-Spektrum	61
6.13	LiF-Spektrum	62
6.14	Analyse der Absorptionsstruktur	63
6.15	Methodenvergleich	65
7.1	Erweiterte Energieniveauschema	71

Tabellenverzeichnis

4.1	Bestrahlungsparameter zur Erzeugung von Kalziumkolloiden	15
4.2	Bestrahlungsparameter zur Erzeugung von M_{Na} -Zentren	16
5.1	Simulationsergebnisse der 380 nm-Bestrahlung	27
5.2	Simulationsergebnisse der 600 nm-Bestrahlung und der Dunkelreaktion	27
5.3	Simulationsergebnisse des Umschaltverhaltens	28
6.1	Berechnung der optischen Resonatorlänge	32
6.2	Geschwindigkeitskonstanten der Assoziation	48
6.3	Geschwindigkeitskonstante der Photolyse mit 380 nm-Licht	49
6.4	Übersicht aller Geschwindigkeitskonstanten	52
6.5	Auflistung der minimal zu detektierenden M_{Na} -Zentrenanzahl	66

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst angefertigt habe und keine Textabschnitte dritter oder eigener Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen habe. Alle benutzten Hilfsmittel sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials haben mir folgende Personen unentgeltlich geholfen:

Prof. Dr. H. Stafast

bei der Diskussion und Interpretation der inhaltlichen Schwerpunkte,

Prof. Dr. W. Triebel

mit Anregungen zu den Untersuchungen der Kalziumkolloide.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen und materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere wurde von mir keine Hilfe eines Promotionsberaters oder Dritten in Anspruch genommen, welche unmittelbare oder mittelbare geldwerte Leistungen von mir erhalten haben, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation stehen. Weder wurde die Dissertation bei einer staatlichen oder anderen wissenschaftlichen Stelle als Prüfungsarbeit im In- oder Ausland zur Begutachtung vorgelegt, noch wurden wesentliche Teile, ähnliche oder andere Abhandlungen als Dissertation bei einer anderen Hochschule eingereicht. Die aktuelle Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena vom 15. April 2014 ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

(Ort/Datum

Unterschrift)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle möchte ich mich besonders bei Prof. Dr. Herbert Stafast bedanken. Als mein Betreuer stand er mir bei allen Fragen stets zur Verfügung, hat mit seinen kompetenten Ratschlägen für den immerwährenden Fortgang der Arbeit gesorgt und durch seinen Eifer bei der Lösung von Detailfragen diese erst abgerundet.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Wolfgang Paa, der mir im Anschluss an meine Diplomarbeit die Promotion ermöglicht hat. Bei Dr. Christian Mühlig bedanke ich mich für alle Ratschläge und Diskussionen rund um das Thema Kalziumfluorid, für sein Engagement bei der Beschaffung von CRD-Messplatzaufträgen, sowie für eine großartige Dienstreise nach China.

Für die Diskussionen über Defekte in Kalziumfluorid, für alle Hinweise zur Dissertation, bei der er mich mit Rat und Tat unterstützt hat, sowie für die vielen wissenschaftlichen und privaten Gesprächen, möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Triebel besonders herzlich bedanken.

Danke an meine beiden Bürokollegen Christian und Per für die unzähligen witzigen und nachdenklichen Momente, Gespräche und Situationen gerade auch bei geschlossener Bürotüre. Vielen Dank euch beiden auch für die Hilfe beim lösen der Übungsaufgaben für AMQ und für die Unterstützung QM1. Ohne Euch wäre ich verloren gewesen!

Insbesondere gilt mein Dank Dr. Eckhard Birckner vom IPC für die Bereitstellung des Fluoreszenzanregungsspektrometers und für seine Unterstützung im Umgang damit. Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Puhl für die wertvollen Hinweise zur Lösung des DGL-Systems bedanken.

Bei Frau Dr. Karin Pöhl und Herrn Dr. Thomas Töpfer von HellmaMaterials möchte ich mich sehr herzlich für die Bereitstellung von Kalziumfluoridproben bedanken.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Laserdiagnostik, von denen mir insbesondere Dirk Müller und Simon Bublitz ans Herz gewachsen sind, gilt ein besonderer Dank für alle Unterstützungen und Hilfen im Labor sowie bei kleinen und großen Problemen mit dem Rechner. Weiterhin möchte ich mich bei allen bedanken die die Rolle des Kuchenverantwortlichen respektiert haben, möge es einen würdevollen Nachfolger geben.

Ein besonderer Dank gilt meiner kleinen Familie, insbesondere meiner Frau Julia, die mir besonders in den letzten Wochen und Monaten meiner Promotion geholfen hat diese durchzustehen, immer ein offenes Ohr hat und mir stets meine wichtigste seelische und moralische Stütze ist. Danke Justus, dass du da bist.

Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich auf meinen nicht geradlinig verlaufenden beruflichen Wegen immer unterstützt haben und dafür viel zu selten ein „Danke“ von mir gehört haben.